SÉRIE A, N° 4452
N° D'ORDRE : 5300

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude HAEUSLER

PREMIÈRE THÈSE

Réalisation d'un spectromètre infrarouge à haute résolution

Application à l'étude de l'acide iodhydrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Luminescence vibrationnelle. Application aux lasers

10 MAR 1965

Soutenues le devant la Commission d'examen

Mademoiselle	Y. CAUCHOIS	*Président*
Monsieur	P. BARCHEWITZ	*Examinateurs*
Monsieur	J. MATTLER	

SÉRIE A, N° 4452
N° D'ORDRE : 5300

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude HAEUSLER

PREMIÈRE THÈSE

Réalisation d'un spectromètre infrarouge à haute résolution

Application à l'étude de l'acide iodhydrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Luminescence vibrationnelle. Application aux lasers

Soutenues le devant la Commission d'examen

Mademoiselle	Y. CAUCHOIS	*Président*
Monsieur	P. BARCHEWITZ	*Examinateurs*
Monsieur	J. MATTLER	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T. Physique optique
	COUTEAUX	T. Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo.compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electronique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique E. Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments

Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVALIGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DENEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math. MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BY CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général .... R. POULAIN

INTRODUCTION

Une difficulté essentielle apparait en spectrométrie infrarouge, à haute résolution : l'étalonnage en longueur d'onde des raies à étudier. Difficulté qui ne se rencontre habituellement pas en spectrographie visible ou ultra-violette.

Dans un spectromètre, l'exploration du domaine spectral à étudier s'effectue par rotation du disperseur ; ainsi, à chaque instant, la fente de sortie intercepte un élément spectral défini. La longueur d'onde (moyenne) à attribuer à chaque élément spectral, correspondant à une position déterminée du disperseur, ne peut s'obtenir avec rigueur d'une façon simple. Cela nécessite la mise en oeuvre d'un dispositif qui permette un repérage certain de la position du disperseur. Le dispositif étant au point, l'attribution d'une longueur d'onde déterminée, à un élément spectral donné pourra se faire par rapport à des raies étalons de longueur d'onde.

Nous avons adapté sur le spectromètre que nous avons réalisé un dispositif interférométrique de repérage de la position du réseau. Ce dispositif consiste à accompagner l'enregistrement des raies à étudier, de repères équidistants en nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), constitués par le spectre cannelé obtenu avec un étalon PEROT-FABRY. Une faible portion seulement de la hauteur des fentes d'entrée et de sortie est réservée au passage des radiations issues de l'étalon PEROT-FABRY. Ceci rend possible l'enregistrement simultané des raies à étudier ou de raies étalons de longueur d'onde et du système de franges.

Le spectromètre réalisé, du type CZERNY, fonctionne entre 1 et 3 μ. Le pouvoir de résolution atteint approximativement 75 000 (nous adoptons le critère de résolution de C. M. SPARROW). Dans le domaine spectral d'utilisation, la précision absolue obtenue sur la mesure du nombre d'onde d'une raie atteint 0,01 cm^{-1}.

Nous avons illustré les possibilités offertes par ce spectromètre en étudiant le spectre de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux.

Nous nous sommes d'abord intéressé uniquement à la détermination des nombres d'onde des raies relatives à plusieurs bandes de vibration-rotation de ce gaz. Ces nombres d'onde s'expriment en fonction des constantes moléculaires par des relations bien connues. Celles-ci nous auront permis de déterminer des nouvelles constantes moléculaires de l'acide iodhydrique.

Ensuite, nous avons entrepris de mesurer l'intensité et la largeur des raies de deux bandes de l'acide iodhydrique. Les théories établies permettent de relier les intensités des raies aux coefficients du développement en série du moment dipolaire, au voisinage de la position d'équilibre. Les relations théoriques ont, en fait, été jusqu'à présent insuffisamment vérifiées, car il existe peu de résultats expérimentaux relatifs aux mesures d'intensités de raies d'absorption infrarouge. Nous avons remarqué lors de la détermination des nombres d'onde des raies d'absorption de l'acide iodhydrique, que le rapport des intensités des raies d'une bande à l'autre était

beaucoup plus faible que celui obtenu habituellement pour d'autres gaz. Ce dernier point nous a vivement incité à entreprendre les mesures d'intensités afin de tenter d'expliquer cette anomalie et, au mieux, de déterminer les coefficients prépondérants intervenant dans le développement en série du moment dipolaire.

Dans la première partie de cette étude, nous décrirons, d'une part, le spectromètre réalisé chapitre A-I, d'autre part, le dispositif d'étalonnage chapitre A-II. Le montage optique de notre spectromètre du type CZERNY est utilisé internationalement. Des études critiques approfondies en ont été faites par différents auteurs. Aussi, nous avons préféré rappeler brièvement les caractéristiques optiques de ce montage et donner les valeurs numériques prises par divers facteurs caractéristiques. En ce qui concerne le dispositif d'étalonnage, nous en accompagnons la description d'une étude critique qui nous a parue indispensable. Ce dispositif d'étalonnage peut être utilisé sur d'autres types de montages spectrométriques. D'ailleurs, nous l'avions par le passé mis au point sur un montage optique du type PFUND.

Nous consacrons la seconde partie de cette étude à l'analyse du spectre de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux. Tout d'abord, nous donnons les nombres d'onde des raies relatives à plusieurs bandes d'absorption et nous en déduisons certaines constantes moléculaires (chapitre B-I). Ensuite, nous abordons la mesure des intensités et des largeurs des raies (chapitre B-II).

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Infrarouge (Chimie Physique) à Orsay sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ auprès de qui j'ai toujours trouvé les conseils les plus précieux et les plus affectueux. Je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et de mon amitié.

Que Mademoiselle Y. CAUCHOIS et Monsieur J. MATTLER veuillent bien accepter mes remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie mes camarades du Laboratoire d'Infrarouge pour l'aide amicale qu'ils m'ont si souvent accordée.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A. – SPECTROMÈTRE ET DISPOSITIF D'ÉTALONNAGE

I. SPECTROMETRE

1 - DESCRIPTION

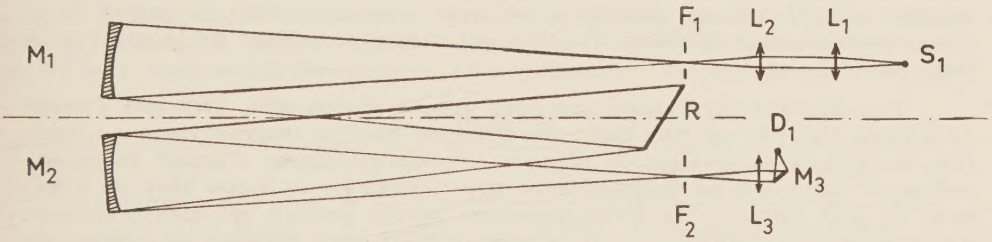

Fig. 1

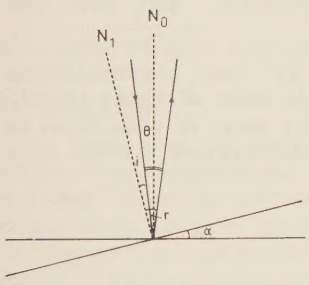

Fig. 2

Nous avons adopté le montage préconisé par M. CZERNY et A. F. TURNER (1) en 1930. Il comporte (figure 1) deux miroirs aluminés M_1 et M_2 de 1 500 mm de distance focale, un réseau échelette R à 600 traits/mm (angle de miroitement 36°52') de dimensions 206 × 130 mm. Les fentes d'entrée F_1 et de sortie F_2, sont situées respectivement au foyer des miroirs M_1 et M_2. L'angle θ (figure 2) formé par le faisceau incident sur le réseau et le faisceau diffracté est constant, soit 12° environ. La valeur de l'angle d'incidence des faisceaux sur l'axe optique des miroirs a été choisie la plus faible possible, soit approximativement 3°. Le montage admet un plan de symétrie perpendiculaire au plan de la figure, passant par le centre du réseau (la symétrie est complète, bien entendu, seulement lorsque le réseau fonctionne dans l'ordre 0).

2 - ABERRATIONS

Le montage de CZERNY, lorsque l'angle α de rotation du réseau est nul (c'est-à-dire quand le réseau est utilisé dans l'ordre 0), présente la particularité d'avoir une coma nulle. C'est ce qu'avaient mis en évidence M. CZERNY et A. F. TURNER. Dans les conditions que nous venons de préciser, le montage optique est un montage en Z dont les pupilles sur les

miroirs M_1 et M_2 sont égales. La coma introduite par le miroir M_1 est alors exactement corrigée par celle introduite par M_2.

En fait, dès que l'on s'écarte de ces conditions (angle α non nul), il n'y a plus compensation parfaite de la coma. Mme SERGENT-ROZEY en 1959 dans une étude consacrée au montage de CZERNY, avec application à l'infrarouge lointain (2), a montré que la grandeur de la tache comatique augmentait avec l'angle α. Elle sera d'autant plus petite que l'angle constant θ du montage sera plus faible. L'ordre de grandeur calculé, de la tache comatique (dans une direction perpendiculaire à la fente de sortie) est de 0,08 mm pour un angle de 30° (qui correspond à une longueur d'onde 1,7μ environ).

Il est bien établi que l'astigmatisme et les aberrations de sphéricité ne sont pas corrigés dans le montage de CZERNY. Précisons que la largeur calculée de la tache de diffusion, due aux aberrations de sphéricité (toujours dans une direction perpendiculaire à la fente de sortie) vaut approximativement 0,060 mm pour $\alpha = 0$ et 0,040 mm pour $\alpha = 30°$. Quant à l'astigmatisme, il contribue à augmenter la hauteur de l'image (focale verticale) de la fente d'entrée qui se forme dans le plan de la fente de sortie. La longueur de la focale verticale qui correspond à un point lumineux situé au centre de la fente d'entrée vaut 0,8 mm (ce qui est faible en regard de la hauteur de fente soit 18 mm).

Les diverses aberrations que nous venons d'examiner, font que l'image de la fente d'entrée est une tache de diffusion dont la largeur varie en fonction de l'angle de rotation du réseau. Cet élargissement d'image va nécessairement nuire aux performances du spectromètre ; la coma sera de beaucoup la plus néfaste car l'élargissement qu'elle produit est dissymétrique. Récemment A. B. SHAFER ... (3) a montré qu'il était possible de compenser totalement la coma dans le montage de CZERNY, ceci en rompant la symétrie du montage. On peut agir, soit sur la distance focale du miroir M_2 (les distances focales des 2 miroirs sont alors différentes), soit sur son orientation.

Signalons que les résultats numériques calculés que nous communiquons se sont trouvés vérifiés par l'expérience. L'image de la fente d'entrée (éclairée par une lampe à vapeur de mercure), observée dans le plan focal de sortie est effectivement diffuse et présente une faible dissymétrie due à la coma.

3 - COURBURE DE RAIE

Dans le plan de la fente de sortie F_2 les images monochromatiques de la fente d'entrée F_1 sont courbes. Cette courbure est due à l'inclinaison sur le plan de symétrie horizontal (plan de la figure 1), du faisceau de rayons parallèles tombant sur le réseau et provenant d'un point de la fente F_1 située à une distance non nulle de ce plan. La courbure de raie n'altère pas la qualité optique de l'image de la fente d'entrée, mais nuit à la pureté spectrale de cette image.

On montre que pour une fente d'entrée F_1 rectiligne (2), la courbure de raie répond à la relation :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{K a \lambda}{f \cos r} \qquad [1]$$

avec ρ rayon de courbure de la raie

K ordre du spectre

f distance focale du miroir collimateur (en fait distance focale du miroir M_1 ou M_2)

r angle de diffraction

a nombre de traits du réseau par unité de longueur.

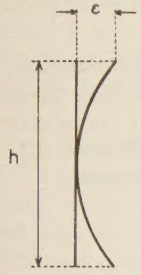

Fig. 3

La flèche ε (figure 3) qui correspond à une hauteur d'image h vaut :

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8\rho} = \frac{h^2}{8} \frac{K a \lambda}{f \cos r}$$

Cette flèche ε, équivaut à un élément spectral $d\nu$ (ν nombre d'onde que nous exprimerons en cm^{-1}) que nous déterminons en utilisant la relation des réseaux. On obtient facilement :

$$d\nu = \frac{h^2}{8} \frac{\nu}{f^2} \qquad [2]$$

Si h coïncide avec la hauteur de la fente d'entrée, l'image courbe obtenue aura une flèche $d\nu$ proportionnelle au nombre d'onde, définie par la relation [2]. Sachant que la hauteur de fente généralement utilisée est de 15 mm nous avons déterminé $d\nu$ pour différentes valeurs de ν (tableau I).

Tableau I

$\lambda\mu$	1	1, 5	2	2, 5	3
ν cm^{-1}	10 000	6 666	5 000	4 000	3 333
$d\nu$ cm^{-1}	0, 125	0, 083	0, 062	0, 050	0, 042

4 - FONCTION D'APPAREIL

a) **Définition**

Imaginons la fente du spectromètre, infiniment fine, éclairée par une source monochromatique. Soit ν_i le nombre d'onde de la radiation émise. Du fait des diverses déformations d'image (aberrations, diffraction) l'énergie reçue dans le plan focal de sortie recouvrira un certain domaine spectral de largeur $2\Delta\nu$; le nombre d'onde ν_i étant supposé occuper le centre du domaine ($2\Delta\nu$ représente une largeur de tache de diffusion exprimée en nombre d'onde). Si nous donnons une largeur finie à la fente d'entrée, nous obtiendrons dans le plan focal de sortie, une superposition des éléments spectraux de largeur $2\Delta\nu$. La fente de sortie découpe dans cette distribution, un élément spectral dont la largeur dépendra des dimensions de cette fente. On appelle fonction d'appareil le rapport :

$$A(\nu - \nu_i) = \frac{\Phi(\nu)}{\Phi(\nu_i)}$$

- $\Phi(\nu)$ représente le flux traversant la fente de sortie lorsque celle-ci est centrée sur le nombre d'onde ν (en fait le spectromètre étant toujours supposé éclairé par la radiation monochromatique ν_i, ν signifie simplement une position déterminée dans le plan focal de sortie, exprimée en nombre d'onde) ;

- $\Phi(\nu_i)$ représente le flux traversant la fente de sortie lorsque celle-ci est centrée sur le nombre d'onde ν_i.

Si nous éclairons la fente d'entrée par une source dont la distribution spectrale est $B(\nu)$, le spectromètre en donnera une représentation approximative $C(\nu)$ définie par la relation de convolution (4, 5) :

$$C(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu - \nu_i)\, B(\nu)\, d\nu \qquad [3]$$

b) **Fonction d'appareil théorique** (6)

Considérons un spectromètre idéal, ne présentant pas d'aberrations. Imaginons la fente d'entrée infiniment fine. Son image dans le plan focal de sortie sera une figure de diffraction. La fonction d'appareil théorique $A_o(\nu - \nu_i)$ représente simplement, la fonction de l'intensité lumineuse diffractée par une pupille rectangulaire, correspondant au contour du réseau :

$$A_o(\nu - \nu_i) = \left(\frac{\sin \pi L' \mathcal{D}(\nu - \nu_i)}{\pi L' \mathcal{D}(\nu - \nu_i)}\right)^2 \qquad [4]$$

$$L' = L \cos r$$

avec L longueur du réseau

et $\mathcal{D} = \nu \dfrac{dr}{d\nu}$ grandeur numérique proportionnelle à la dispersion.

Cette fonction s'annule une première fois pour :

$$\nu - \nu_i = \frac{1}{L' \mathcal{D}} = (d\nu)_o$$

L'élément spectral $(d\nu)_o$ représente l'intervalle minimum séparant deux raies résolues lorsqu'on utilise le critère de résolution de Lord RAYLEIGH. Il est égal à la largeur de la fonction de diffraction à la hauteur 0, 405, et conformément à l'usage, nous le dénommerons largeur de la fonction de diffraction.

Dans le tableau II, nous avons déterminé les valeurs de $(d\nu)_o$ en fonction de ν, dans le domaine spectral où fonctionne notre spectromètre.

Tableau II

$\lambda \mu$	1	1, 5	2	2, 5	3
ν cm^{-1}	10 000	6 666	5 000	4 000	3 333
$(d\nu)_o$ cm^{-1}	0, 123	0, 054	0, 040	0, 032	0, 027

c) **Fonction d'appareil réelle**

La fonction d'appareil $A(\nu - \nu_i)$ du spectromètre réel dépend, en plus de la diffraction, des largeurs de fentes utilisées et des déformations d'image. On peut montrer que la fonction réelle peut s'exprimer sous la forme du produit de convolution de la fonction théorique $A_o(\nu - \nu_i)$, de la fonction de fente $A_1(\nu - \nu_i)$ et d'une fonction $A_2(\nu - \nu_i)$ faisant intervenir les défauts d'image.

$$A(\nu - \nu_i) = A_o(\nu - \nu_i) * A_1(\nu - \nu_i) * A_2(\nu - \nu_i)$$

Lorsque la largeur des fentes est suffisante, la fonction d'appareil est sensiblement équivalente à la fonction de fentes. C'est le cas qui se produit généralement en spectrographie infrarouge à moyenne résolution.

Pour les fentes plus fines, il faudra adopter, au moins, comme fonction d'appareil le produit de convolution de la fonction théorique par la fonction de fentes. L'étude théorique de ce cas est relativement simple.

Quant au cas général, l'étude théorique n'en a pas été faite, à notre connaissance (voir néanmoins l'article bibliographique (5) dans lequel ce cas général est abordé et traité de façon approchée). On est alors réduit à admettre une fonction mathématique se rapprochant le plus possible, de la forme apparente d'une raie fine enregistrée avec le spectromètre.

1/ Fonction de fentes $A_1 (\nu - \nu_i)$

Imaginons un spectromètre idéal (formant de la fente d'entrée une image nette, sans tache de diffusion due aux aberrations ou à la diffraction), éclairé par une source monochromatique. Soit f_1 la largeur géométrique de la fente d'entrée. Dans le plan focal de sortie se forme une image de largeur spectrale équivalente $(d\nu)_1$. Lorsque le disperseur tourne, l'élément spectral $(d\nu)_1$ se déplace devant la fente de sortie de largeur géométrique f_2. Ceci définit une relation de convolution entre deux fonctions rectangles. Si les deux fentes ont même largeur spectrale équivalente $(d\nu)_1$ (ce qui est généralement le cas), la fonction d'appareil résultante est la fonction triangle de largeur à mi-hauteur $(d\nu)_1$ (7).

Dans les conditions d'utilisation du spectromètre l'angle d'incidence i est inférieur à l'angle de diffraction r (figure 2). On peut alors écrire :

$$i = \alpha - \frac{\theta}{2}$$

$$r = \alpha + \frac{\theta}{2}$$

La relation des réseaux permet de déterminer la largeur équivalente $(d\nu)_1$ de la fente de sortie de largeur géométrique f_2. On a successivment :

$$\sin i + \sin r = K\, a\, \lambda$$

$$(d\nu)_1 = d\lambda\, \nu^2 = \frac{\cos r}{K\, a}\, \nu^2\, dr = \frac{\cos\left(\alpha + \frac{\theta}{2}\right)}{K\, a}\, \nu^2 \frac{f_2}{f}$$

Tableau III

$\lambda\mu$	1	1, 5	2	2, 5	3
ν cm^{-1}	10 000	6 666	5 000	4 000	3 333
$(d\nu)$ cm^{-1}	0, 102	0, 042	0, 020	0, 010	0, 004

Nous avons fait figurer dans le tableau III les valeurs de la largeur équivalente de la fente de sortie $(d\nu)_1$ pour une largeur géométrique f_2 égale à 0, 01 mm, le réseau fonctionnant dans le premier ordre spectral (K = 1). La courbe tracée sur la figure 4 donne la variation de $(d\nu)_1$ en fonction de la longueur d'onde λ. Pour qu'aux deux fentes du spectromètre correspondent la même largeur spectrale équivalente, la relation suivante doit se trouver vérifiée :

$$-\frac{dr}{di} = \frac{\cos r}{\cos i} = \frac{f_1}{f_2}$$

Ce rapport figure, pour plusieurs valeurs des longueurs d'onde, dans le tableau IV. La courbe de sa variation en fonction de la longueur d'onde est tracée sur la figure 5.

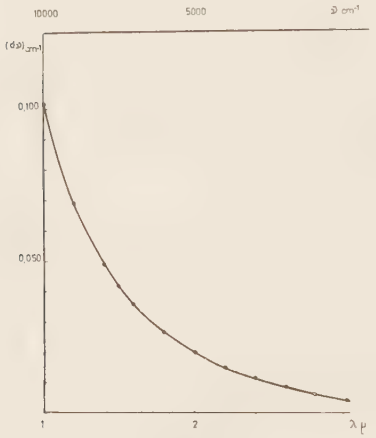

Fig. 4

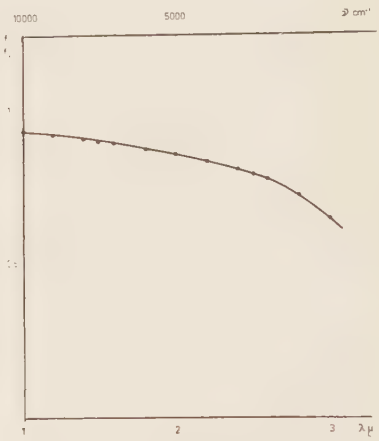

Fig. 5

Tableau IV

$\lambda\mu$	1	1, 5	2	2. 5	3
ν cm^{-1}	10 000	6 666	5 000	4 000	3 333
f_1/f_2	0, 939	0, 903	0, 859	0, 794	0, 650

Les largeurs de fentes habituellement utilisées varient entre $f_1 = 0,02$ mm et 0, 04 mm suivant le domaine spectral exploré (jusqu'à présent nous n'avons pas eu à faire de mesures au-delà de 2, 8μ).

2/ Fonction d'appareil d'un spectromètre dont l'optique est parfaite

Envisageons le cas idéal d'un spectromètre dont l'optique serait parfaite. La fonction d'appareil sera le produit de convolution de la fonction de fente $A_1(\nu - \nu_i)$ par la fonction d'appareil théorique $A_o(\nu - \nu_i)$.

Lorsque la largeur des fentes $(d\nu)_1$ est faible par rapport à celle de la fonction de diffraction $(d\nu)_o$, l'appareil éclairé en lumière monochromatique, enregistre pratiquement la fonction théorique de diffraction $A_o(\nu - \nu_i)$. Lorsque, par contre, la largeur des fentes est grande par rapport à celle de la fonction de diffraction, l'appareil enregistre une fonction peu différente de la fonction de fentes $A_1(\nu - \nu_i)$ (la fonction triangle présente un sommet arrondi et il subsiste des ailes à la base du triangle).

L'influence combinée des fentes et de la diffraction a été étudiée par P. JACQUINOT et C. DUFOUR (8). Cette étude permet de déterminer la largeur de la fonction d'appareil lorsque $(d\nu)_1$ et $(d\nu)_o$ sont connues. Elle s'exprime sous une forme très simple pour $\frac{(d\nu)_1}{(d\nu)_o}$ supérieur à 1, 5 :

$$(d\nu)_{o1} = (d\nu)_1 + 0,25\,(d\nu)_o$$

où $(d\nu)_{o1}$ représente la largeur à mi-hauteur de la fonction :

$$A_{o1}(\nu - \nu_i) = A_o(\nu - \nu_i) * A_1(\nu - \nu_i)$$

(rappelons que $(d\nu)_1$ représente la largeur à mi-hauteur de la fonction de diffraction à la hauteur 0,405). Sachant que vers 1,5μ, la largeur géométrique de la fente de sortie utilisée est approximativement de 0,02 mm, quelle sera la largeur $(d\nu)_{o1}$ de la fonction d'appareil $A_{o1}(\nu - \nu_i)$. Les tableaux II et III permettent de déterminer les valeurs de $(d\nu)_o$ et $(d\nu)_1$, respectivement. On obtient :

$$\frac{(d\nu)_1}{(d\nu)_o} = 1,55$$

la relation précédente peut donc s'appliquer. Celle-ci fournit la valeur $(d\nu)_{o1}$ recherchée :

$$(d\nu)_{o1} = 0,097 \text{ cm}^{-1}$$

Vers 2,5μ, la largeur de la fente de sortie étant de 0,04 mm, on obtient pour $(d\nu)_{o1}$ (notons que le rapport $(d\nu_1/(d\nu)_o$ vaut 1,25 ; néanmoins, la formule précédente conduit sensiblement au même résultat que la détermination graphique que l'on peut faire sur une courbe reproduite dans le travail cité en référence (8)) :

$$(d\nu)_{o1} = 0,049 \text{ cm}^{-1}$$

3/ Fonction d'appareil réelle

L'enregistrement d'une raie infiniment fine, détermine la fonction d'appareil réelle. En effet, si la distribution spectrale $B(\nu)$ est nulle pour toute autre valeur que ν_i, la relation [3] donne directement (à un facteur multiplicatif constant près) :

$$C(\nu) = A(\nu - \nu_i)$$

En fait, le problème revient à réaliser une source émettant des raies suffisamment fines. Les sources dont nous disposons ne nous ont pas permis de déterminer rigoureusement cette fonction d'appareil réelle, ce que nous envisageons actuellement de faire sur des raies d'absorption très fines comme l'a suggéré A.H. NIELSEN (9). La solution d'avenir serait, bien entendu, l'utilisation d'un laser.

Par ailleurs, devant la quasi impossibilité de formuler théoriquement cette fonction d'appareil, on peut envisager de faire des hypothèses sur leur forme, dont on peut ensuite espérer vérifier expérimentalement la validité en enregistrant une raie relativement fine (nous insistons que le fait que cet enregistrement sera un produit de convolution d'une fonction d'appareil par une fonction de distribution spectrale $B(\nu)$ de faible largeur ; l'hypothèse de forme de fonction ne pourra être vérifiée qu'approximativement).

L'hypothèse la plus répandue consiste à admettre une fonction de fentes triangulaire. Cette hypothèse est parfaitement justifiée pour des spectromètres aux performances moyennes (largeur des fentes importantes vis-à-vis de la largeur de la fonction de diffraction, néanmoins optique de bonne qualité). Elle reste une bonne approximation dans les appareils à haut pouvoir de résolution. Pour ceux-ci, il semble préférable d'admettre une forme mathématique de GAUSS, hypothèse faite dans le passé par DENNISSON (10) et

plus récemment par H. J. KOSTKOWSKI et A. M. BASS (11). Ces derniers envisagent également une forme mathématique de CAUCHY, qui leur semble d'ailleurs moins bien convenir que la forme de GAUSS. D'autres auteurs ont imaginé d'utiliser la fonction de VOIGT, produit de convolution d'une fonction de CAUCHY par une fonction de GAUSS (pour une bibliographie complète, voir (4) et (5)).

Sur la figure 6, nous avons reproduit l'enregistrement de la raie du mercure à 0,4358μ. La source utilisée est un tube, sans électrodes, contenant 1 mg de ^{198}Hg et de l'argon sous une pression de 3 mm de mercure. Elle est alimentée par un générateur haute fréquence. Elle est maintenue à basse température par un courant d'air comprimé, refroidi par un mélange réfrigérant acétone - glace carbonique. La raie reproduite, a été enregistrée dans le 6ème ordre spectral du réseau, ce qui correspond à une longueur d'onde de 2,6μ. environ dans le 1er ordre. Les fentes ont la largeur habituellement utilisée vers 2,6μ, c'est-à-dire approximativement 0,04 mm pour la fente de sortie. Superposées à cette raie, nous avons représenté les fonctions triangle, de GAUSS, et de CAUCHY, de même hauteur maximale et de même largeur à mi-hauteur. On constate que le profil qui se rapproche le plus de celui de la raie est la fonction de GAUSS. La fonction triangle constitue néanmoins une assez bonne approximation.

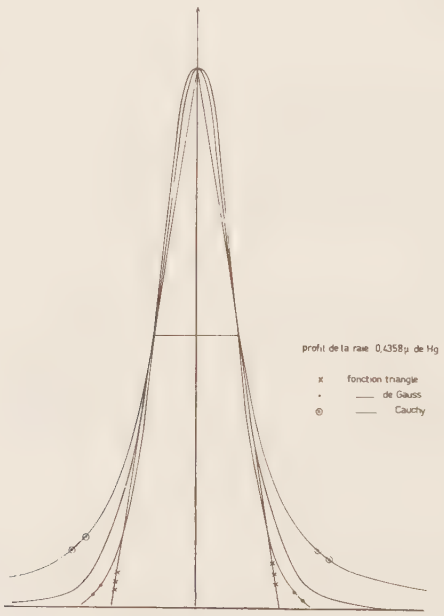

Fig. 6

d) **Forme des raies observées**

La forme des raies observées est définie par le produit de convolution [3] :

$$C(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} A\,(\nu - \nu_i)\, B(\nu)\, d\nu$$

En émission, la fonction de distribution spectrale $B(\nu)$ est fréquemment une fonction de VOIGT, plus rarement une fonction de GAUSS.

Dans le cas d'une fonction de VOIGT, le produit de convolution par la fonction d'appareil (fonction assimilée à une fonction de GAUSS), donnera une nouvelle fonction de VOIGT. Il existe des tables de valeurs numériques (pour une bibliographie complète voir (5)), qui permettent de déterminer la largeur de la fonction de VOIGT, produit de convolution de deux fonctions de VOIGT dont les largeurs sont connues (la fonction de GAUSS est un cas particulier de la fonction de VOIGT).

Dans le cas plus simple d'une distribution spectrale de GAUSS, on peut montrer que la largeur de la fonction de GAUSS résultante vérifie la relation :

$$(d\nu)^2_{go} = (d\nu)^2_{ga} + (d\nu)^2_{ge}$$

avec $(d\nu)_{go}$ largeur à mi-hauteur de la fonction de GAUSS observée

$(d\nu)_{ga}$ largeur à mi-hauteur de la fonction de GAUSS d'appareil

$(d\nu)_{ge}$ largeur à mi-hauteur de la fonction de GAUSS de la raie d'émission.

En absorption, la transmission représente la fonction de distribution spectrale $B(\nu)$, qui, d'après la loi de LAMBERT s'écrit :

$$T = \frac{I(\nu)}{I_o(\nu)} = e^{-k(\nu)l} \qquad [5]$$

avec $I_o(\nu)$ intensité lumineuse du faisceau incident

$I(\nu)$ intensité lumineuse transmise par l'échantillon

$k(\nu)$ coefficient d'absorption

l épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption d'un gaz, dépend des conditions physiques auxquelles il est soumis. Aux très faibles pressions, l'effet DOPPLER est prépondérant et le coefficient d'absorption a une forme de GAUSS :

$$k(\nu) = \frac{S}{\gamma}\left(\frac{\text{Log } 2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-(\text{Log}2)\left(\frac{\nu-\nu_o}{\gamma}\right)^2} \qquad [6]$$

avec γ mi-largeur à mi-hauteur de la fonction $k(\nu)$

ν_o nombre d'onde relatif au maximum d'absorption

S coefficient d'absorption intégré $\left(S = \int_o^\infty k(\nu)\, d\nu \right)$

Aux pressions plus élevées, l'effet de chocs moléculaires devient prépondérant, le coefficient d'absorption prend approximativement une forme de CAUCHY (ou de LORENTZ) :

$$k(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{(\nu - \nu_o)^2 + \gamma} \qquad [7]$$

Le produit de convolution de la fonction [5] par la fonction d'appareil de GAUSS, avec un coefficient d'absorption $k(\nu)$ défini par [6] ou [7] a été étudié par H. J. KOSTKOWSKI et A. M. BASS (11). Des graphiques, facilement utilisables, sont proposés par ces auteurs, qui permettent de déterminer les largeurs à mi-hauteur γ des raies, à partir de la largeur de la fonction d'appareil et de celle du profil observé. Une étude équivalente a été faite par P. MONTIGNY (13) dans le cas d'une fonction d'appareil triangle.

Nous venons de voir que l'on peut mesurer la largeur vraie d'une raie (moyennant certaines hypothèses faites sur $B(\nu)$ en émission ou $k(\nu)$ en absorption), à condition de connaître la fonction d'appareil du spectromètre. Mais encore faut-il connaître cette fonction avec une précision suffisante. En ce qui nous concerne, nous pensons que la fonction d'appareil de notre spectromètre n'est pas connue avec assez de précision pour utiliser les travaux que nous venons de rappeler. Par contre, ils nous sont d'une aide appréciable, pour contrôler les ordres de grandeurs des résultats de nos mesures obtenus par des méthodes différentes (voir B, II). Précisons que des travaux sont en cours, destinés à déterminer la fonction d'appareil du spectromètre avec plus de précision.

5 - POUVOIR DE RESOLUTION

On appelle pouvoir de résolution, le rapport du nombre d'onde à l'élément spectral minimum résoluble (relatif à ce nombre d'onde) :

$$\mathcal{R} = \frac{\nu}{d\nu}$$

Avant d'aborder l'étude du pouvoir de résolution effectif du spectromètre, nous définirons le pouvoir de résolution théorique.

a) **Pouvoir de résolution théorique**

Le pouvoir de résolution théorique d'un spectromètre (ou d'un disperseur) est, par convention, obtenu à partir du critère de Lord RAYLEIGH. Deux raies infiniment fines et de même intensité seront résolues si le maximum de la figure de diffraction relative à l'une des raies coïncide avec le premier minimum de la seconde. Notons que deux raies justes résolues se présenteront comme deux figures de diffraction superposées, séparées par un minimum d'intensité égal à 81 % de l'intensité au maximum.

Le pouvoir de résolution théorique dépend uniquement du disperseur utilisé ; pour un réseau, on sait que :

$$\mathcal{R}_o = \frac{\nu}{(d\nu)_o} = K\ L\ a \qquad [8]$$

En ce qui concerne l'essentiel des résultats fournis dans cette étude, nous disposions sur notre appareil d'un réseau à 600 traits/mm, de dimension L = 206 mm (hauteur des traits : 130 mm, angle de miroitement 36°52' ce qui correspond à une longueur d'onde de 2μ), fonctionnant dans le premier ordre spectral (dans le domaine infrarouge). La formule [8] permet de calculer $\mathcal{R}_o = 123\,600$. En fait, le constructeur du disperseur indique un pouvoir de résolution pratique du réseau égal à 53 % du pouvoir théorique. Ce chiffre autant que nous le sachions, a été déterminé à partir de raies d'émission du mercure (situées dans le domaine spectral visible), enregistrées dans des ordres supérieurs. Fort heureusement, cette détermination, effectuée dans le domaine spectral visible n'implique pas nécessairement des performances médiocres dans l'infrarouge. Néanmoins, compte tenu de ce que nous venons de dire, on obtient comme nouvelle valeur de $\mathcal{R}_o$:

$$\mathcal{R}'_o = 123\,600 \times 0,53 = 65\,500$$

Des déformations du plan du réseau étant apparues au cours du temps (que l'on pourrait attribuer au fait que le spectromètre est situé dans une enceinte vide d'air), nous avons dû terminer nos mesures avec un nouveau réseau aux caractéristiques équivalentes.

L = 217 mm a = 600 traits/mm $\mathcal{R}_o$ = 130 000 $\mathcal{R}'_o$ = 117 000

(pouvoir de résolution 90 % du pouvoir théorique, hauteur des traits 121 mm, angle de miroitement 48°36' ce qui correspond à une longueur d'onde de 2,5 μ).

b) **Pouvoir de résolution réel**

Le pouvoir de résolution théorique caractérise, en fait, le disperseur utilisé. Ce n'est pas un critère de performance réelle. De nombreux critères de résolution ont déjà été proposés dans le passé (pour une revue d'ensemble sur ces questions, voir (4) et (14)). On a tenté de généraliser le critère de RAYLEIGH en imaginant que deux raies étaient résolues (rappelons que l'on considère des raies idéales infiniment fines et de même intensité) lorsque le minimum d'intensité les séparent atteignait 81 % du maximum. En réalité, si, dans le passé ce chiffre de 81 % pouvait avoir une signification (pour un spectroscope deux raies répondant à ces conditions seraient juste discernables) il n'en a plus avec les appareils modernes équipés de détecteurs très sensibles.

D'après W. V. HOUSTON (15), on peut considérer que deux raies sont résolues si elles sont séparées d'une quantité égale à la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil. Ce critère a l'avantage de s'utiliser très facilement (quoique approximativement) en enregistrant une raie d'émission ou d'absorption fine. Par contre, suivant la nature de la fonction d'appareil, la valeur du minimum d'intensité qui séparera deux raies justes résolues sera différente.

En appliquant ce critère à notre appareil, nous déterminons un pouvoir de résolution réel compris approximativement entre 63 000 et 67 000 avec le réseau de longueur 206 mm et de 67 000 à 70 000 avec celui de longueur 217 mm. Ces chiffres sont sous-estimés, car ils résultent de mesures de largeur à mi-hauteur pratiquées sur des raies d'émission enregistrées dont la largeur propre n'est pas négligeable (voir A. I. 4).

Nous préférons de beaucoup le critère de C. M. SPARROW (16), qui nous semble le mieux caractériser un appareil. Deux raies seront séparées par le minimum résoluble lorsque le minimum d'intensité entre les raies aura juste disparu. Ce qui revient à écrire que la dérivée seconde de l'intensité par rapport au nombre d'onde est nulle, au centre de la figure formée par les raies recouvertes. Ce critère de résolution appliqué à notre spectromètre donne (on peut montrer que, pour une fonction d'appareil de GAUSS, il existe un rapport de 0,85 entre le pouvoir séparateur et la largeur de la fonction d'appareil à mi-hauteur. Les résultats numériques ci-dessous résultent de ceux obtenus par le critère de W. V. HOUSTON, divisés par 0,85) :

$74\,000 < \mathcal{R} < 79\,000$ avec le premier réseau

(L = 206 mm)

$79\,000 < \mathcal{R} < 82\,000$ avec le second réseau

(L = 217 mm)

La définition du pouvoir de résolution théorique et celle du pouvoir de résolution réel que nous avons choisie étant différentes, nous nous garderons de faire l'habituelle comparaison entre ces deux valeurs. Nous noterons simplement que le pouvoir de résolution théorique $\mathcal{R}'_o$ = 65 500 attribué au premier réseau est manifestement beaucoup trop faible. Ceci ne nous surprend nullement, car la valeur de $\mathcal{R}'_o$ résulte de mesures effectuées dans le domaine spectral visible.

Pour terminer, précisons que les critères que nous venons de décrire se rapportent tous à des raies infiniment fines et de même intensité, ils caractérisent donc véritablement l'appareil. Par contre, ils ne permettent pas de savoir à priori si deux raies de largeur et d'intensité données, séparées par un intervalle spectral $d\nu$ seront effectivement résolues.

6 - REALISATION TECHNIQUE

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons déjà décrit partiellement le spectromètre CZERNY objet de cette étude. Nous allons y ajouter quelques détails d'ordre technique.

Les supports des miroirs, du réseau et des fentes sont solidaires d'une platine fortement nervurée, en fonte d'aluminium. Celle-ci est supportée par trois roulements à billes, susceptibles de rouler sur trois rails solidaires d'une plateforme, soudée à un cylindre étanche (diamètre 600 mm, longueur 1 900 mm). Deux flasques ferment le cylindre ; l'étanchéité en est assurée par des joints toriques. Le flasque avant (côté fentes du spectromètre), est percé de quatre fenêtres. Les deux situées en face des fentes permettent le passage des faisceaux de lumière incident et de sortie, les deux autres situés en face et au-dessus des fentes facilitent les réglages optiques. Le cylindre est muni perpendiculairement à son axe de deux hublots, l'un au niveau de la fente d'entrée du spectromètre, l'autre à celui de la fente de sortie. Ces hublots sont réservés au passage d'un faisceau de lumière auxiliaire destiné à l'étalonnage du spectromètre en longueur d'onde.

Le réseau est supporté par une platine mobile autour d'un axe qui coïncide avec l'axe du réseau, passant par le milieu de la surface gravée de celui-ci. La platine mobile est solidaire d'un bras de levier auquel un mouvement de translation est communiqué par un écrou intégrateur entraîné par une vis sans fin. La rotation de cette vis est assurée par un moteur asynchrone-synchronisé. Une boîte de vitesse permet de réaliser deux vitesses différentes de rotation dans le rapport de 10 (respectivement 1 et 10 tours en 4 heures). La boîte de vitesse et le moteur sont extérieurs au cylindre. Un passage étanche, ayant donné entière satisfaction, permet le passage de l'axe de sortie de la boîte de vitesse vers l'intérieur du cylincre.

Un petit moteur synchrone entraîne un disque modulateur. Il se trouve à l'intérieur du cylindre devant la fente d'entrée du spectromètre. Un dernier passage étanche permet d'assurer les diverses liaisons électriques avec l'extérieur du cylindre.

Les figures 7 et 8 représentent respectivement une vue interne du cylindre, le spectromètre étant en place, et une vue d'ensemble de l'appareillage.

7 - DETECTION - AMPLIFICATION

Le rayonnement infrarouge issu de la fente de sortie F_2 (figure 1) est projeté par la lentille L_3 sur la fenêtre d'une cellule photoconductive au sulfure de plomb. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de fond, nous refroisissons la cellule avec de la glace carbonique.

Le rayonnement est modulé à une fréquence de 125 Hertz par un disque modulateur, situé devant la fente d'entrée F_1 du spectromètre, ce qui permet

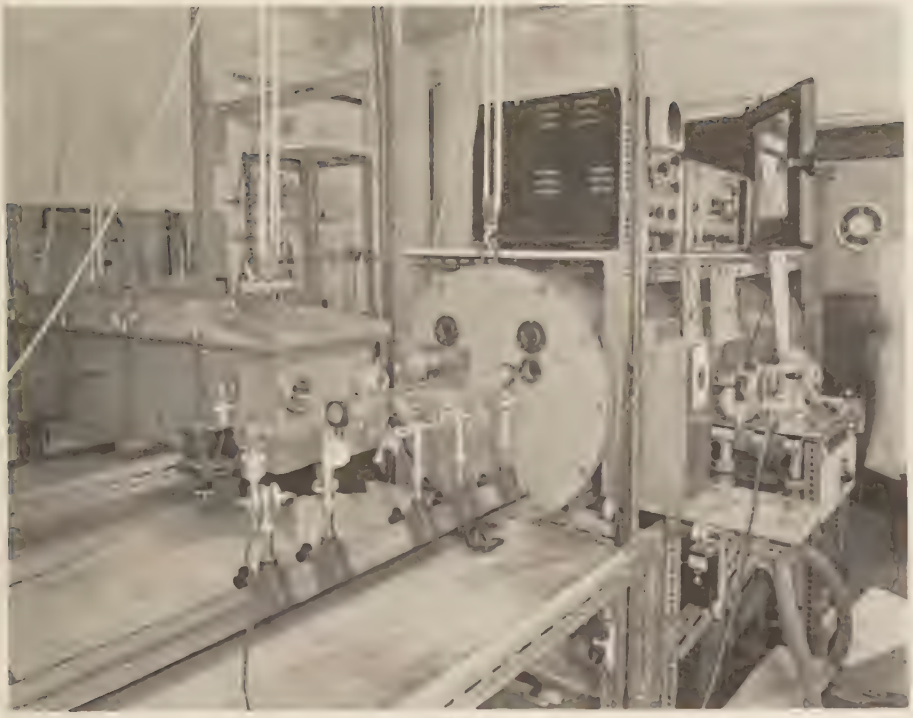

Fig. 7

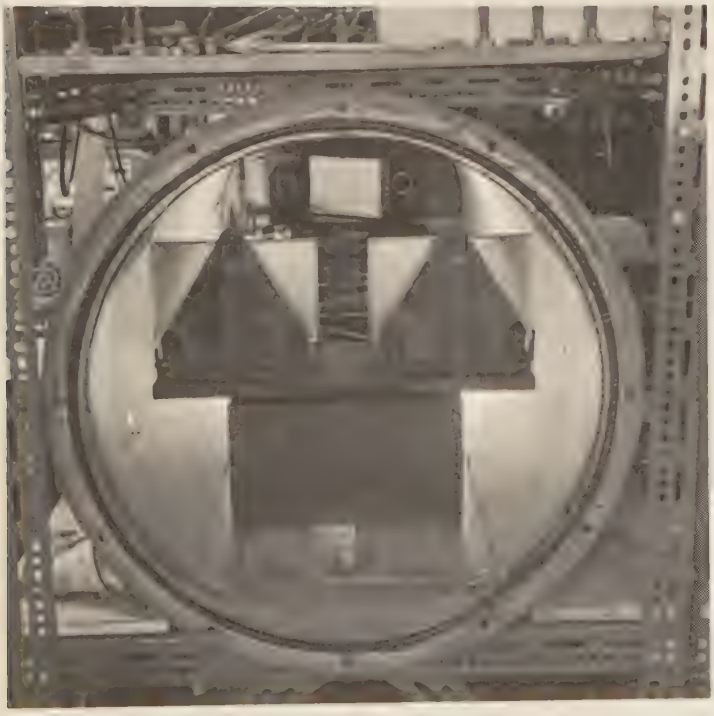

Fig. 8

d'amplifier aisément le signal alternatif donné par la cellule. Nous utilisons un amplificateur à détection synchrone (6, 17, 18). Dans ce mode de détection, on fait interférer avec le signal à amplifier, un signal de référence de même fréquence. L'amplitude du signal résultant dépendra du déphasage des signaux qui interfèrent. Elle sera maximum, lorsque ce déphasage est nul. L'intérêt par rapport à une détection classique, réside dans une amélioration notable du rapport signal sur bruit (comparaison effectuée à largeur de bande égale des amplificateurs). Nous obtenons le signal de référence avec une seconde cellule au sulfure de plomb (de qualité courante) éclairée par une source de lumière de petite dimension (lampe pour standards téléphoniques). Cellule et source lumineuse sont situées de part et d'autre du disque modulateur et très près de celui-ci. Les signaux recueillis par les deux cellules sont amplifiés respectivement par A_1 et A_2 (figure 9), puis ils interfèrent dans le pont de phase P. Après filtrage par B_2, le signal est recueilli par un millivoltmètre enregistreur. La chaine d'amplification du signal issu de D_1, comporte un filtre à sélectivité variable B_1 (il permet d'atteindre un facteur de surtension maximum Q = 50), le rôle primordial de ce filtre est d'éviter une saturation de l'étage d'entrée du pont de phase.

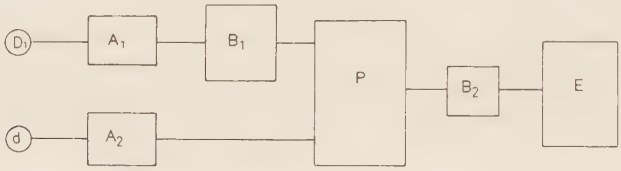

schéma de principe de l'amplificateur à détection synchrone

Fig. 9

8 - SOURCES D'EMISSION INFRAROUGE

Deux types de sources émettant un spectre continu dans l'infrarouge sont habituellement utilisés. Au-dessus de 2μ nous employons un filament de NERNST, alimenté par une source de courant continu régulée. Au-dessous de 2μ nous avons recours fréquemment à des lampes à filament de tungstène, que nous n'hésitons pas à survolter (dans ces conditions, l'émission est comparable à celle du filament de NERNST).

9 - CUVES D'ABSORPTION

Nous disposons de deux types de cuves : des cuves simples et une cuve à réflexions multiples de WHITE.

Les cuves simples sont des tubes en verre pyrex de 50 mm de diamètre intérieur, munies de un ou deux robinets à vide et terminées par des faces en verre, soudées au corps de cuve. Le parallèlisme entre les faces et la planéité de celles-ci sont bons. Ces cuves sont particulièrement bien adaptées aux mesures des intensités des raies de vibration-rotation. Leurs longueurs ont été déterminées avec soin au cathétomètre ; elles sont comprises entre 50 et 1 000 mm approximativement. Elles ont été utilisées pour faire la plupart des mesures dont les résultats figurent dans la partie B de

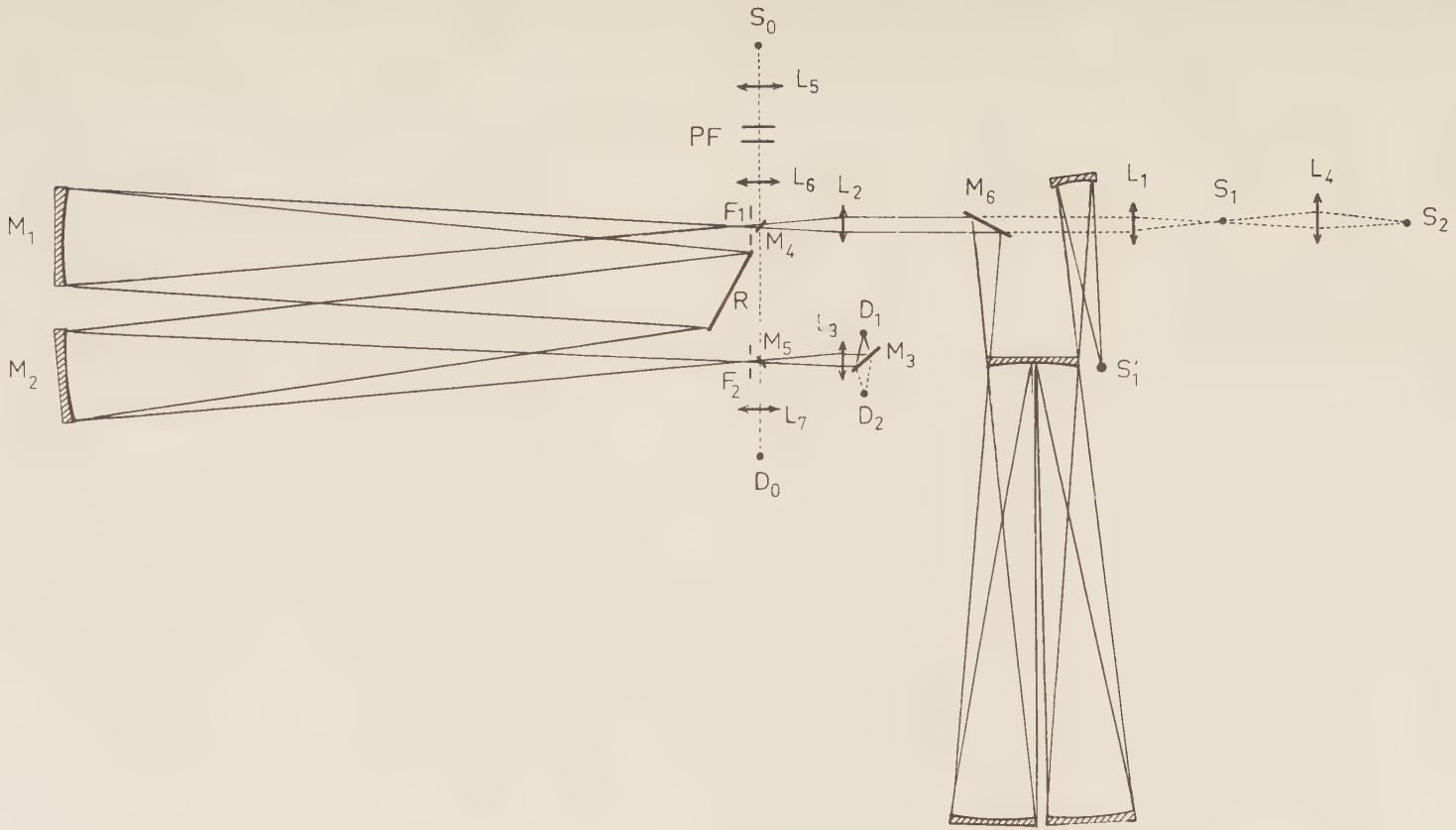

Fig. 10

cette étude. Elles trouvent place sur le montage entre les lentilles L_1 et L_2 (figure 1 ou figure 10), situées avant la fente d'entrée (c'est-à-dire qu'elles sont traversées par un faisceau de lumière parallèle).

Les miroirs de la cuve à réflexions multiples de WHITE ont un rayon de courbure de 1000 mm ; ils sont dorés. Cette cuve permet d'atteindre des parcours maximals de l'ordre de 150 mètres. La cuve proprement dite est une pièce de fonderie, réalisée en fonte d'aluminium. Les supports sont en acier doux. Cette cuve étant appelée à servir à l'étude de gaz corrosifs, les parties métalliques ont été traitées par un vernis spécial résistant aux vapeurs acides. Nous avons ainsi réussi à l'utiliser dans des conditions relativement satisfaisantes pour étudier l'acide iodhydrique gazeux. La figure 10 indique l'emplacement qui lui est réservé sur le montage.

10 - CONCLUSION

Le spectromètre que nous venons de décrire fonctionne régulièrement depuis trois ans. Il est réservé à l'étude des bandes de vibration-rotation situées entre 1 et 3μ, à la détermination d'une part des constantes de vibration et de rotation, et d'autre part, aux mesures de variation des moments dipolaires et de largeurs de raies. Pour mener à bien ce programme, il était indispensable de concevoir un dispositif d'étalonnage en longueur d'onde des raies d'absorption, suffisamment précis et facilement utilisable. La description en est faite dans le chapitre suivant. Afin d'illustrer les performances de l'appareil, la figure 11 reproduit un spectre d'absorption de l'oxyde nitrique à 1,8 μ. Il s'agit de la branche Q de la bande deuxième harmonique, la distance entre les raies Q 3,2 et Q 2,2 est d'environ 0,28 cm^{-1} (19).

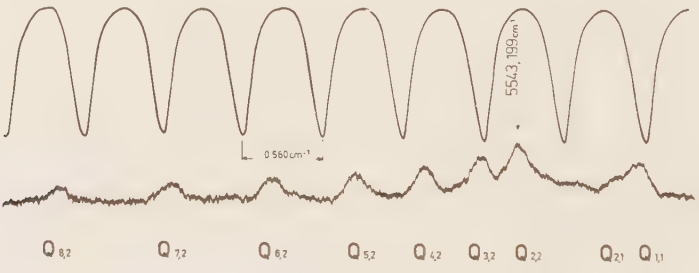

Fig. 11

II. – DISPOSITIF D'ETALONNAGE

L'analyse d'une bande de vibration-rotation nécessite la connaissance des nombres d'onde des raies composantes. La détermination des constantes rotationnelles ou des intensités des raies d'absorption, n'exige en général, que des mesures de nombres d'onde en valeur relative. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de la détermination de constantes vibrationnelles ou de moments de transition dipolaire (l'expression de ce moment élevée au carré est proportionnelle à l'intensité mesurée et inversement proportionnelle au nombre d'onde de la raie étudiée). La connaissance des nombres d'onde en valeur absolue devient alors nécessaire.

Dans le présent chapitre, nous allons décrire le dispositif d'étalonnage que nous avons adopté sur notre spectromètre. Nous poursuivrons par l'étude des causes essentielles d'erreur de mesure et indiquerons comment les éviter ou les minimiser.

Ce dispositif d'étalonnage donne facilement de bons résultats dans les mesures des nombres d'onde en valeur relative. Moyennant certaines précautions, les résultats en valeurs absolues peuvent être également très corrects. Nous estimons atteindre une précision absolue de $0,01\ cm^{-1}$, dans le domaine spectral d'utilisation du spectromètre compris entre 1μ et 3μ.

1 - PRINCIPE

Le principe de la méthode consiste à accompagner l'enregistrement de la bande de vibration-rotation de repères équidistants en nombre d'onde qui permettent de situer les raies de vibration-rotation par rapport à des raies étalons d'émission. Ces repères équidistants sont constitués par le spectre cannelé d'un étalon PEROT-FABRY. Ce principe a été utilisé pour la première fois dans le domaine spectral infrarouge en 1953 par A. E. DOUGLAS et D. SHARMA (20). Il a été fréquemment employé depuis avec plus ou moins de succès. Nous l'avons éprouvé dans le passé en le réalisant pratiquement sur un spectromètre du type PFUND. Ce sont les résultats obtenus alors qui nous ont conduits à l'adapter sur notre spectromètre.

2 - DESCRIPTION

La figure 10 schématise le spectromètre CZERNY, accompagné de son dispositif d'étalonnage. La cuve à réflexions multiples de WHITE y est représentée. Le rayonnement infrarouge issu de la source S_1 amovible, après traversée de la cuve d'absorption (située dans le faisceau de lumière parallèle entre les lentilles L_1 et L_2) est concentré sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre. Le spectromètre fonctionne, en général, dans le premier ordre spectral du réseau pour ces radiations. Le flux lumineux est concentré, après la fente de sortie sur la cellule au sulfure de plomb D_1. Un condenseur

L_4 permet de projeter en S_1 l'image d'une source S_2 donnant un spectre de raies dans le visible ; ces raies serviront d'étalon absolu de longueur d'onde. Le faisceau lumineux issu de cette source S_2 suit exactement le même trajet à l'intérieur du spectromètre que le faisceau infrarouge. La différence est que le réseau fonctionne, pour ces radiations, dans un ordre supérieur. Elles sont détectées par un photomultiplicateur d'électrons D_2 (ceci est réalisable en orientant le miroir M_3 dans la seconde position représentée en pointillé sur la figure 10).

Lorsque la cuve à réflexions multiples est en service, la source de radiations infrarouge occupe la position S_1'. Un miroir amovible M_6 permet de passer commodément de l'enregistrement du spectre d'absorption à celui du spectre d'émission provenant de la source S_2. Un étalon PEROT-FABRY, placé perpendiculairement à l'axe du spectromètre est éclairé en lumière blanche par une lampe à arc de zirconium S_o, située au foyer de la lentille L_5. Les anneaux d'interférence à l'infini donnés par l'étalon, sont projetés sur le bas de la fente d'entrée F_1 du spectromètre par l'intermédiaire d'une lentille L_6 et d'un miroir de petites dimensions M_4. L'annneau central seul, est conservé grâce à l'utilisation d'un diaphragme. Le faisceau lumineux après dispersion sur le réseau R se trouve concentré sur le haut de la fente de sortie F_2 ; un petit miroir M_5 et une lentille L_7 permettent de le focaliser sur la cathode d'un photomultiplicateur d'électrons D_o.

Le millivoltmètre enregistreur qui équipe le spectromètre, a deux entrées différentes qui permettent d'enregistrer deux signaux électriques différents. Sur l'une de ces entrées, nous appliquons une tension proportionnelle au courant photoélectrique produit par le photomultiplicateur d'électrons D_o. Sur l'autre entrée, par l'intermédiaire d'un inverseur, nous appliquons, soit une tension proportionnelle au courant photoélectrique fourni par le photomultiplicateur D_2, soit une tension proportionnelle au signal donné par la cellule au sulfure de plomb (voir A. I. 7).

Lorsque le réseau tourne il est ainsi possible d'enregistrer le spectre cannelé provenant du PEROT-FABRY accompagné, soit de raies d'émission étalons (source S_2 en service), soit de raies d'absorption infrarouge à étudier (source S_1 ou S_1' en service).

Un premier enregistrement comportant le spectre cannelé donné par l'étalon PEROT-FABRY et les raies d'émission étalons permet de déterminer l'interfrange $\Delta\nu$ soit :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\,n\,e}$$

avec : n indice du milieu dans lequel se trouve l'étalon PEROT-FABRY, e épaisseur des cales.

Un second enregistrement comportant le spectre cannelé, une raie d'émission étalon et les raies infrarouge à étudier, permet alors de déterminer avec précision le nombre d'onde de ces dernières. Il est essentiel de remarquer que le spectre cannelé ne sert que de repère de nombre d'onde. L'étalonnage se fait à partir des raies d'émission dont les nombres d'onde sont parfaitement connus. Il n'est pas exclu d'étalonner les raies à étudier par rapport à des raies d'absorption, pour autant, bien entendu, que ces raies puissent servir d'étalon de longueur d'onde. Pratiquement, ceci revient à intercaler dans le faisceau provenant de la source d'infrarouge S_1 ou S_1', une cuve supplémentaire, contenant le gaz dont les longueurs d'onde des raies d'absorption sont connues. La source S_2 devient alors inutile. Nous reviendrons sur ce problème par la suite (voir A. II. 10).

La méthode que nous venons de décrire est susceptible de fournir d'excellents résultats, aussi bien en valeur relative, qu'en valeur absolue. Ces résultats ne peuvent être atteints qu'en prenant un certain nombre de précautions. Dans les paragraphes suivants, nous allons déterminer les causes essentielles d'erreur et indiquer comment les éviter ou les minimiser.

3 - DISPERSION DU MILIEU

Un réseau situé dans un milieu d'indice N, utilisé sous un angle d'incidence i, diffracte suivant une direction définie par l'angle r une radiation monochromatique de longueur d'onde $\bar{\lambda}$, telle que :

$$\sin i + \sin r = a K \bar{\lambda}$$

La longueur d'onde λ rapportée au vide sera donné par la relation :

$$\lambda = N \bar{\lambda}$$

Le nombre d'onde ν étant l'inverse de la longueur d'onde, l'expression précédente devient :

$$N \nu = \bar{\nu}$$

avec $\bar{\nu}$ nombre d'onde relatif au milieu d'indice N

ν nombre d'onde rapporté au vide.

Compte tenu de ces notations, on obtient .

$$\sin i + \sin r = \frac{a\,k}{N\nu}$$

Soit une raie infrarouge observée dans le premier ordre spectral, Ni l'indice du milieu pour le rayonnement ν_i nous aurons :

$$\sin i + \sin r = \frac{a}{N_i \nu_i}$$

pour la même position du réseau et le même angle de diffraction, on peut observer une raie visible dans l'ordre spectral K, mais alors l'indice du milieu sera N_v

$$\sin i + \sin r = \frac{a K}{N_v \nu_v}$$

Le nombre d'onde rapporté au vide de la raie infrarouge sera lié à celui de la raie visible par :

$$\nu_i = \frac{1}{K} \frac{N_v}{N_i} \nu_v$$

Soit, un étalon PEROT-FABRY éclairé sous une incidence β et n l'indice de l'air compris entre les deux lames. La différence de marche entre deux rayons successifs transmis est :

$$\delta = 2\,n\,e\,\cos\beta$$

et le déphasage :

$$\varphi = 2\,\pi\delta\nu = 4\,\pi\,n\,e\,\cos\beta\nu$$

Il y aura maximum d'énergie transmise si :

$$\nu = 2\,p\,\pi = 4\,\pi\,n\,e\,\cos\beta\nu$$

soit

$$\nu = \frac{p}{2\,n\,e\,\cos\beta}$$

Deux nombres d'onde rapportés au vide, correspondront à un maximum d'énergie s'ils diffèrent de :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\,n\,e\,\cos\beta}$$

Sur le montage réalisé, les rayons sont peu inclinés ; les formules deviennent alors :

$$\nu = \frac{p}{2\,n\,e} \qquad \Delta\nu = \frac{1}{2\,n\,e}$$

Afin de déterminer l'interfrange du spectre cannelé, on enregistre deux raies d'émission étalon de nombre d'onde ν_1 et ν_2 et le spectre cannelé. Le spectromètre est placé dans l'air d'indice N, l'étalon PEROT-FABRY dans une enceinte vide d'air.

Dans ces conditions, les nombres d'onde apparents des raies enregistrées sont :

$$\bar{\nu}_1 = N_1\,\nu_1 \qquad \bar{\nu}_2 = N_2\,\nu_2$$

Aux nombres d'onde ν_1 et ν_2 correspondent des ordres au centre de l'étalon PEROT-FABRY p_1 et p_2 tels que :

$$\nu_1 = \frac{p_1}{2\,e} \qquad \nu_2 = \frac{p_2}{2\,e}$$

On peut donc écrire :

$$\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \frac{N_1\,p_1}{2\,e} - \frac{N_2\,p_2}{2\,e}$$

S'il y a b franges entre les deux raies d'émission, cette dernière relation devient :

$$\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \frac{N_1\,p_1}{2\,e} - \frac{N_2\,(p_1 - b)}{2\,e}$$

$$= \frac{p_1}{2\,e}\,(N_1 - N_2) + \frac{N_2\,b}{2\,e}$$

N_1 est voisin de N_2 ; nous pouvons en général simplifier l'expression précédente, nous obtenons alors :

$$\frac{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2}{b} = \frac{N_1}{2\,e} = N_1\,\Delta\nu = \overline{\Delta\nu}$$

En divisant la différence des nombres d'onde, relatifs au milieu d'indice N_1, des raies d'émission par le nombre de franges observées, on obtient un interfrange relatif moyen.

Lorsque le spectromètre est sous vide, sans faire aucune hypothèse simplificatrice, on obtient directement :

$$\Delta\nu = \frac{(\nu_1 - \nu_2)}{b} \qquad [9]$$

Soit à déterminer le nombre d'onde d'une raie infrarouge, Ni étant l'indice de l'air correspondant, ν_v le nombre d'onde d'une raie étalon visible, prise dans le Kème ordre spectral du réseau, N_v l'indice de l'air

correspondant. Supposons qu'entre les deux raies se trouvent x franges. Le nombre d'onde de la raie visible qui se formerait au même emplacement sur l'enregistrement que la raie infrarouge serait :

$$\nu'_v = \frac{x\,\overline{\Delta\nu} + \overline{\nu}_v}{N_v}$$

Relation qui implique l'hypothèse simplificatrice faite précédemment : l'indice N_v est sensiblement constant dans le visible.

Le nombre d'onde de la raie infrarouge sera :

$$\nu_i = \frac{1}{K}\frac{N_v}{N_i}\nu'_v = \frac{1}{K}\frac{x\,\overline{\Delta\nu} + \overline{\nu_v}}{N_i}$$

soit

$$\nu_i = \frac{1}{K}\frac{x\,N_v\,\Delta\nu + N_v\,\nu_v}{N_i}$$

Si le spectromètre est sous vide, cette relation devient simplement :

$$\nu_i = \frac{x\,\Delta\nu + \nu_v}{K} \qquad [10]$$

Si le spectromètre n'est pas sous vide, il convient de déterminer les indices N_v et N_i. L'enregistrement, en général, est fort long, d'où, nécessairement, des variations de température et, éventuellement, des variations de pression dans l'enceinte du spectromètre difficilement contrôlables ; il devient alors illusoire de rechercher une valeur correcte des indices N_v et N_i. Il y a donc grand intérêt à placer le spectromètre dans une enceinte vide d'air. Cette mesure s'impose d'ailleurs pour d'autres raisons. L'atmosphère du laboratoire contient fréquemment une forte proportion variable de gaz carbonique provenant du refroidissement des cellules au sulfure de plomb, or cette molécule présente une dispersion anormale forte, très néfaste lorsque le domaine spectral à étudier coïncide avec les bandes d'absorption de ce gaz. La vapeur d'eau atmosphérique a plusieurs bandes d'absorption intenses dans le proche infrarouge qu'il convient d'éliminer.

Notre spectromètre est placé dans un cylindre étanche, vide d'air ; nous utilisons donc les relations [9] et [10] pour déterminer les nombres d'onde des raies d'absorption infrarouge. Il y a lieu de remarquer que les interfranges b et x intervenant dans ces relations sont des nombres corrigés de l'écart des plumes de l'enregistreur. En effet, cet écart a une valeur géométrique déterminée (3 mm environ), dont l'équivalent en nombre d'onde est différent suivant le domaine spectral exploré. Lorsque l'étendue spectrale est faible, cette correction est inutile parce que suffisamment inférieure aux erreurs de mesures.

4 - CONTRASTE DES FRANGES

Afin de pointer correctement les franges du spectre cannelé, il est important qu'elles soient bien contrastées. On peut trouver très simplement quels sont les facteurs prépondérants qui interviennent sur le contraste expérimental des franges. Nous supposons que le facteur de réflexion des couches semi-réflectrices est élevé, l'absorption négligeable, et que l'état de surface des lames du PEROT-FABRY est parfait. Dans ces conditions, le contraste théorique des franges $\left[C = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 \right]$ est élevé ainsi que la finesse

théorique $\left[\mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R} \right]$, c'est-à-dire que la largeur à mi-hauteur des franges (liée uniquement à l'étalon PEROT-FABRY) est faible par rapport au pouvoir séparateur du spectromètre. Nous supposons également que la fonction d'appareil du spectromètre est une fonction triangle, ce qui est proche de la réalité (voir A-I-4-C). Nous imaginerons que des filtres appropriés interdisent toutes superpositons des ordres spectraux du réseau, ce qui d'ailleurs, est réalisé pratiquement.

On projette sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre, le système d'anneaux transmis par l'étalon PEROT-FABRY ; à une distance y (figure 12) du centre des anneaux, il y aura maximum d'intensité pour un nombre d'onde ν si la relation suivante se trouve vérifiée :

$$p = 2\, n\, e \cos \beta\, \nu$$

avec p ordre d'interférence entier.

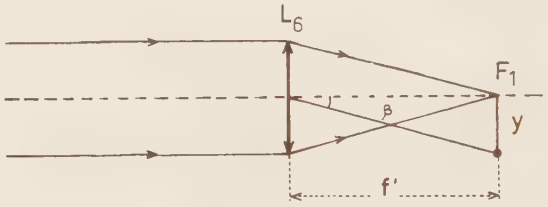

Fig. 12

L'angle β étant petit, nous pouvons écrire :

$$\cos \beta \simeq 1 - \frac{\beta^2}{2} \qquad \text{et} \qquad \beta \simeq \frac{y}{f'}$$

La relation précédente devient après transformation :

$$\nu = \frac{p}{2\, n\, e} \left(1 + \frac{y^2}{2\, f'^2} \right) \qquad [11]$$

Dans un domaine spectral étroit, la dispersion du réseau du spectromètre peut être considérée comme constante avec une bonne approximation. L'expression [11] indique alors que dans le plan de la fente de sortie F_2 du spectromètre, les maximums d'intensité sont répartis sur des paraboles ; à chacune est attachée une valeur déterminée de l'ordre p. La distance séparant le sommet de deux paraboles successives est égale à :

$$\frac{1}{2\, n\, e} = \Delta \nu$$

Imaginons que la fente de sortie défile devant ces paraboles, et que le système d'anneaux projetés sur la fente d'entrée F_1 soit limité par un diaphragme d'ouverture $2y_o$ (figure 13). Nous constatons que le contraste apparent est déterminé essentiellement par trois facteurs, le pouvoir séparateur du spectromètre étant fixé : l'interfrange, l'ouverture du diaphragme, la distance focale f' de la lentille L_6.

Si l'ouverture du diaphragme et la distance focale f' sont maintenues constantes, le contraste augmente avec $\Delta \nu$. Si l'ouverture du diaphragme et $\Delta \nu$ sont maintenus constants, le constraste augmente avec f'. Si la distance focale f' et $\Delta \nu$ sont constants, le contraste diminue si on augmente l'ouverture du diaphragme.

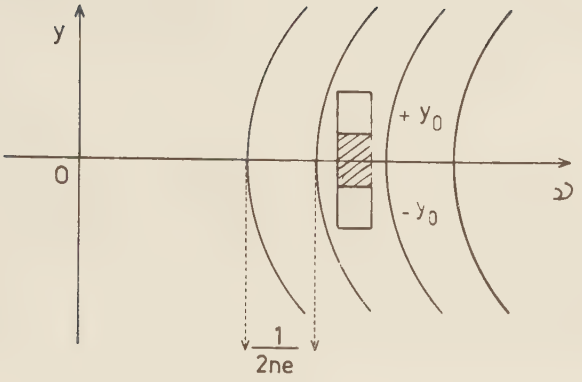

Fig. 13

En pratique, la valeur de l'interfrange et la distance focale f' sont déterminées. D'une part, on a intérêt à choisir un interfrange le plus faible possible pour repérer avec précision les raies à étalonner. Comme on exige un bon contraste, on ne peut évidemment dépasser une valeur minimum, fonction du pouvoir séparateur du spectromètre. D'autre part, la distance focale f' de la lentille L_6 est imposée par l'ouverture du spectromètre et les dimensions utiles de l'étalon PEROT-FABRY. Le problème qui se pose alors est de déterminer l'ouverture optimum du diaphragme.

Il y aura maximum d'intensité à une distance y du centre des anneaux si l'expression suivante est vérifiée :

$$p = 2\,n\,e\,\nu\,\left(1 - \frac{y^2}{2\,f'^2}\right)$$

au centre, il y aura maximum d'intensité pour un nombre d'onde différent correspondant au même ordre p :

$$p = 2\,n\,e\,\nu'$$

La différence entre les deux nombres d'onde sera :

$$d'\nu = \frac{y^2\nu}{2\,f'^2}$$

Les images correspondant à ces deux radiations ν et ν' se placeront dans le plan de la fente de sortie sur la parabole d'ordre p. Afin de ne pas diminuer le contraste apparent, $d'\nu$ doit être au plus égal au pouvoir séparateur $d\nu$ du spectromètre (simplement parce que $d\nu$ est égal à $(d\nu)_1$ largeur spectrale des fentes, étant données les conditions précisées au début du paragraphe).

Le rayon du diaphragme doit donc répondre à la relation :

$$y_o^2 \leqslant 2\,f'^2\,\frac{d\nu}{\nu} \qquad [12]$$

où $\frac{\nu}{d\nu}$ représente le pouvoir de résolution du spectromètre utilisé dans le premier ordre spectral du réseau.

En effet, les ouvertures géométriques respectives des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre sont évidemment identiques pour l'enregistrement simultané du spectre cannelé et des raies d'absorption. En appelant dr l'ouverture angulaire de la fente de sortie, nous avons :

$$d\nu_v = -\frac{a K \cos r}{(\sin i + \sin r)^2} dr$$

$$d\nu_i = -\frac{a \cos r}{(\sin i + \sin r)^2} dr$$

Les quantités $d\nu_v$ et $d\nu_i$ représentent respectivement l'ouverture spectrale de la fente de sortie, pour une radiation visible et infrarouge, et ceci pour une même position du réseau.

On tire des relations précédentes :

$$d\nu_v = K\, d\nu_i$$

Les termes $d\nu_v$ et $d\nu_i$ représentent le pouvoir séparateur de l'appareil pour le visible et l'infrarouge. Ceci, bien entendu, parce que nous avons admis au début de ce paragraphe une fonction d'appareil triangle. (Il résulte du critère de résolution de SPARROW appliqué à un spectromètre dont la fonction d'appareil est une fonction triangle, que la largeur à mi-hauteur de cette fonction représente le pouvoir séparateur). D'où le pouvoir de résolution :

$$\mathcal{R} = \frac{\nu_i}{d\nu_i} = \frac{K\,\nu_i}{K\, d\nu_i} = \frac{\nu_v}{d\nu_v}$$

On peut alors effectivement écrire :

$$y_o^2 \leqslant \frac{2\, f'^2}{\mathcal{R}}$$

La distance focale de la lentille L_6 étant de 120 mm et le pouvoir de résolution moyen de 67 000 (nous insistons bien sur le fait que nous admettons une fonction d'appareil triangle, et que ce chiffre moyen utilisé résulte de mesures de largeurs à mi-hauteur de raies d'émission fines), l'ouverture du diaphragme doit être égale à $2y_o = 1,3$ mm

Lors des premiers essais effectués sur notre spectromètre les lames de l'étalon PEROT-FABRY étaient recouvertes de couches multi-diélectriques. Nous obtenions alors des franges très contrastées, se présentant pratiquement sous forme de triangles au sommet arrondi et à la base prolongée par des ailes peu accentuées. Nous avons par la suite renoncé à cet étalon de PEROT-FABRY, craignant que le déphasage à la réflexion (variable avec la longueur d'onde) due au revêtement des lames, n'entraîne des erreurs de mesures. Actuellement nous utilisons un étalon PEROT-FABRY dont les lames définies à $\frac{\lambda}{20}$, sont revêtues d'une couche semi-réflectrice d'argent, de pouvoir réflecteur compris approximativement entre 0,75 et 0,80. Ces chiffres permettent de calculer une finesse réflectrice de 12 environ et une finesse de 10 limitée par les défauts de surface des lames. La finesse globale (21) de l'étalon PEROT-FABRY sera approximativement de 8. Ces conditions ne répondent plus à celles définies au début de ce paragraphe, à savoir, étalon PEROT-FABRY quasiment parfait. Nous sommes ainsi conduit, au cours du réglage de l'appareil, à adopter le diaphragme dont l'ouverture donne les résultats les plus satisfaisants. L'ordre de grandeur de cette ouverture coïncide d'ailleurs avec celui calculé par la relation [12]. L'aspect des franges est celui que l'on peut observer sur la figure 11.

Afin d'éviter toutes superpositions de franges correspondant à des ordres spectraux différents, nous disposons d'une série de filtres dont les bandes passantes se situent dans des domaines spectraux différents.

5 - TEMPERATURE ET PRESSION DANS L'ENCEINTE DE L'ETALON PEROT-FABRY

Le spectre cannelé servant de repère de nombre d'onde, on ne peut tolérer de variations de l'ordre d'interférence des anneaux projetés sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre. C'est-à-dire qu'à un nombre d'ondé donné, il doit toujours correspondre le même ordre d'interférence au centre. Une variation de température ou de pression dans l'enceinte de l'étalon PEROT-FABRY entraînera une variation d'ordre au centre. Le problème qui se pose est de savoir avec quelle précision il convient de maintenir la constance des facteurs température et pression.

a) **Température**

L'indice de l'air et l'épaisseur des cales entre les lames s'expriment en fonction de la température par les relations :

$$n_t - 1 = \frac{n_o - 1}{1 + \mu' t} \qquad e = e_o (1 + \mu t)$$

avec μ' coefficient de dilatation de l'air et μ coefficient de dilatation linéaire des cales.

Pour un ordre au centre $p = 2 n_t e_t \nu$ donné, une variation de température dt, entraînera une variation du nombre d'onde telle que :

$$d\nu = \nu \left[\frac{(n_t - 1)\,\mu'}{(1 + \mu' t)\, n t} - \frac{\mu}{1 + \mu t} \right] dt$$

Dans les relations précédentes, l'indice t définit la valeur des grandeurs à la température t°C.

Nous pouvons remarquer que si on impose une tolérance $d\nu_v$ ceci signifie qu'une frange en lumière visible doit être fixée à $d\nu_v$ près. Si cette frange est étudiée dans le Kème ordre spectral du réseau, elle correspond à un nombre d'onde infrarouge $\nu_i = \nu_v/K$ de sorte que vis-à-vis du domaine infrarouge, la tolérance devient $d\nu_i = d\nu_v/K$. Pour obtenir une précision des nombres d'onde des raies infrarouge de l'ordre de 0,005 cm^{-1}, il suffira par exemple, en utilisant le 3° ordre du réseau pour le système de franges, que celui-ci soit fixé à 0,015 cm^{-1} près.

Le calcul montre que pour obtenir ce résultat avec des cales en acier de coefficient de dilatation $\mu = 3.10^{-6}$, la température doit être régulée à 0°5 près ($t = 20°C$, $u' = 0,00367$, $\nu = 16\,000$ cm^{-1}). Pour des cales en invar, on constate au contraire qu'il suffit de réguler la température à plusieurs degrés près. Le terme entre crochets dans l'expression précédente est en effet négligeable pour des cales réalisées en invar, la dilatation des cales compensant approximativement la variation d'indice de l'air.

Dans notre montage, l'étalon PEROT-FABRY est placé dans une enceinte vide d'air (les raisons en sont fournies dans le paragraphe suivant) ; les cales sont en invar. La formule devient alors :

$$d\nu = \nu \frac{\mu}{1 + \mu t}\, dt$$

Le calcul montre qu'il suffit de réguler la température à 1°C près pour assurer la fixité des franges à 0,015 cm^{-1} près dans les mêmes conditions que précédemment.

La relation précédente ne tient compte que des cales et de l'indice de l'air ; en fait les ressorts de réglage du parallélisme des lames de l'étalon PEROT-FABRY, le corps du support et les lames se déforment sous l'action d'une variation de température, le calcul ne peut rendre compte valablement de ces effets. Il convient donc de n'attacher aux résultats précédents qu'une valeur indicative. Aussi a-t-on placé l'enceinte contenant l'étalon PEROT-FABRY dans une seconde enceinte thermostatée dont la température est régulée à 0,2°C près ; nous n'avons pas constaté de déplacement du système de franges.

Nous avons interposé entre la source S_o et l'étalon PEROT-FABRY deux verres antithermiques qui évitent l'échauffement des lames par le rayonnement calorifique incident.

b) **Pression**

L'indice de l'air à la pression P est défini par (22) :

$$(n_p - 1) = \frac{(n_{760} - 1)\ P\ (1 + \eta P)}{760\ (1 + 760\ \eta)}$$

Une variation de pression dP entraîne une variation dn d'indice :

$$dn = \frac{(n_{760} - 1)\ (1 + 2\ \eta\ P)}{760\ (1 + 760\ \eta)}\ dP$$

Pour un ordre déterminé au centre $p = 2\ n\ e\ \nu$, à une variation d'indice dn, correspond une variation $d\nu$ du nombre d'onde ν :

$$d\nu = -\frac{\nu}{n_{760}}\ \frac{(n_{760} - 1)\ (1 + 2\ \eta\ P)}{760\ (1 + 760\ \eta)}\ dP$$

Afin de maintenir la fixité des franges à $d\nu = 0,015\ cm^{-1}$ près, on ne pourra pas tolérer dans l'enceinte du PEROT-FABRY une variation de pression supérieure à 2,6 mm Hg (calcul effectué pour $\nu = 16\,000\ cm^{-1}$, P = 760 mm Hg).

En fait, nous avons été conduit à placer l'étalon PEROT-FABRY dans une enceinte étanche dans laquelle nous faisons le vide, ceci pour éviter les erreurs dues au fait que la composition de l'air ambiant est mal définie (grande proportion de CO_2), et que la pression atmosphérique peut varier de plusieurs mm de Hg au cours d'une manipulation.

6 - VIBRATION MECANIQUES, DILATATION

L'étalon PEROT-FABRY une fois thermostaté et placé dans une enceinte vide d'air, la fixité des anneaux projetés sur la fente d'entrée du spectromètre, ne sera assurée que si l'ensemble du montage optique ne se déforme pas au cours du temps. La première précaution à prendre sera d'éviter de soumettre le montage à des vibrations. Il y a intérêt à monter les moteurs notamment, sur blocs amortisseurs. Il est essentiel que le support de l'étalon PEROT-FABRY, la lentille L_6 et le miroir M_4 soient solidement fixés et non soumis à des vibrations.

Afin d'éviter la dilatation des diverses montures métalliques, il est préférable de thermostater la salle. Nous l'avons thermostatée à 2°C près environ. Il s'agit d'un dispositif de climatisation rudimentaire, constitué par une série de résistances chauffantes commandées par un relai actionné par un thermomètre d'ambiance à contact. Deux aérateurs permettant d'évacuer les excès de calories, produits par le fonctionnement de l'ensemble de l'appareillage.

7 - VARIATION DE LA PHASE A LA REFLEXION

La théorie élémentaire de l'étalon PEROT-FABRY ne tient pas compte du déphasage introduit par la réflexion sur les lames réflectrices. Ce déphasage à la réflexion dépend de la nature des couches réflectrices utilisées et du nombre d'onde. Soit φ' ce déphasage, la formule de l'étalon PEROT-FABRY devient (23) :

$$\frac{p}{\nu} = 2\left(n e - \frac{\varphi'}{2\pi\nu}\right)$$

Tout se passe comme si l'épaisseur des cales variait en fonction du nombre d'onde.

Comme nous l'avons déjà indiqué (A-II-4), lors des premiers essais, nous disposions de lames recouvertes de couches multi-diélectriques. Des mesures répétées de l'interfrange $\Delta\nu$, entre plusieurs raies d'émission, nous permirent de trouver un écart relatif maximum de 4.10^{-6}. Cet écart coïncide en fait, approximativement avec la précision sur la mesure de l'interfrange. Néanmoins, nous avons préféré renoncer alors à l'utilisation habituelle de ces lames. Celles employées actuellement sont recouvertes d'une couche semi-réflectrice d'argent.

8 - ENTRAINEMENT DU DISPERSEUR ET DU ROULEAU D'ENREGISTREMENT

La mesure de l'interfrange $\Delta\nu$ et celle d'un nombre d'onde ν_i nécessitent la détermination des nombres de franges b et x (voir A-II-3). Ces nombres sont constitués d'une valeur entière et d'un excédent fractionnaire. La valeur entière se détermine sans aucune difficulté, en comptant le nombre entier de franges compris entre deux raies (deux raies d'émission pour b, une raie d'émission et une raie d'absorption pour x) sur l'enregistrement. Cet enregistrement ayant d'ailleurs été obtenu en utilisant la grande vitesse de ratation du disperseur afin de réaliser un gain de temps (b atteint couramment des valeurs supérieures à 1000). Les excédents fractionnaires s'obtiennent en déterminant la distance séparant le sommet d'une frange à la raie voisine divisée par l'interfrange. Ceci implique une linéarité parfaite du défilement des longueurs d'onde, pendant au moins, le temps nécessaire à l'enregistrement des deux franges successives. Bien entendu, ces mesures s'effectuent sur un enregistrement obtenu à vitesse de rotation lente du disperseur. Fixons un ordre de grandeur de cette vitesse, vers 2,27μ, nous observons des franges dans le 4ème ordre spectral du réseau ; ces franges sont distantes de 100 mm, ce qui correspond à 0,420 cm^{-1} dans le domaine spectral infrarouge (1er ordre spectral du réseau). La vitesse constante de défilement du papier d'enregistrement étant de 25 mm à la minute, une frange défile dans ce domaine spectral en 4 minutes.

En fait, le spectre cannelé est un bon moyen de contrôle de la régularité d'entrainement du disperseur. En effet, la dispersion dans un domaine spectral restreint est sensiblement constante, ce qui doit se manifester par des franges équidistantes sur l'enregistrement. Cette méthode d'étalonnage présente donc non seulement l'avantage de n'exiger qu'une régularité de défilement des longueurs d'onde pendant des périodes de temps courtes, mais encore de permettre un contrôle de cette régularité.

9 - REGLAGE DU SPECTROMETRE (2)

Les franges données par l'étalon PEROT-FABRY servant uniquement de repères, peu importe qu'il y ait décalage en nombre d'onde entre les raies d'émission (ou d'absorption) et le spectre cannelé. Plus précisément, imaginons qu'une raie d'émission (ou d'absorption) coïncide avec une frange déterminée, il est inutile que le nombre d'onde ν de la raie coïncide avec le nombre d'onde effectif de la frange défini par $p = 2 n e \nu'$. Par contre, il ne doit y avoir aucun décalage en nombre d'onde entre les raies d'absorption à étudier et les raies d'émission étalons. On est ainsi amené à chercher l'influence d'une mauvaise superposition des faisceaux provenant de la source de référence.

a) **Décalage en hauteur des deux images des sources S_1 et S_2 sur la fente d'entrée F_1 du spectrometre**

Comme nous le savons, les images monochromatiques de la fente d'entrée F_1, dans le plan de la fente de sortie F_2, sont courbes (voir A-I-3). La relation [2] nous a appris que la flèche de la courbure (figure 3) exprimée en nombre d'onde est :

$$d\nu = \frac{h^2}{8} \frac{\nu}{f^2} \qquad [2]$$

En ce qui concerne l'étalonnage, cette relation indique que, si l'image de la source S_1 se forme au centre de la fente d'entrée, et si celle de S_2 est décalée en hauteur d'une quantité $\frac{h}{2}$, on peut commettre une erreur de mesure égale à $d\nu$.

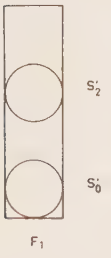

Fig. 14

Accordons-nous une précision de mesure $d\nu = 0,005\ cm^{-1}$, quel décalage en hauteur peut-on tolérer ? Le calcul effectué pour un nombre d'onde $\nu = 5000\ cm^{-1}$, donne $\frac{h}{2} = 2,1$ mm ($f = 1500$ mm). Evidemment, ceci n'est valable que si les fentes d'entrée et de sortie sont parfaitement parallèles. Pour parfaire le réglage des fentes, nous utilisons la nouvelle méthode suivante : en S_o, nous plaçons une lampe à vapeur de mercure (le PEROT-FABRY n'étant pas en place), soit S'_o l'image projetée sur le bas de la fente d'entrée F_1 (figure 14). Nous formons l'image d'une seconde lampe à vapeur de mercure, située en S_2, en S'_2 sur la fente d'entrée. Nous enregistrons une même raie d'émission plusieurs fois de suite, pour diverses positions de S'_2 sur la fente F_1. Si les fentes F_1 et F_2 sont parallèles, lorsque S'_2 est formé sur le haut de la fente F_1, il n'y aura pas de décalage en nombre d'onde entre les faisceaux issus de S_o et S_2 ; lorsque S'_2 est centré sur la fente F_1 il y aura décalage maximum.

b) **Influence du mauvais parallélisme du faisceau de rayons incidents sur le réseau**

1/ Cas d'un système optique parfait

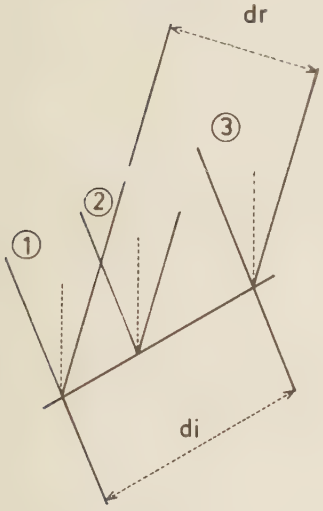

Fig. 15

Supposons le système optique parfait éclairé en lumière monochromatique de nombre d'onde ν, supposons de plus que la fente d'entrée F_1 du spectromètre ne se trouve pas au foyer du miroir M_1 et soit df le décalage par rapport à celui-ci. Ceci entraine une faible convergence ou divergence du faisceau qui tombe sur le réseau.

Soit di l'angle que font les deux rayons extrêmes 1 et 3 (figure 15). Après diffraction, ils font entre eux un angle dr tel que :

$$-\frac{dr}{di} = \frac{\cos i}{\cos r}$$

Ces rayons 1 et 3 après réflexion sur le miroir M_2, viennent couper le plan focal en B_1 et B_3 (figure 16), le rayon moyen venant en B_2. L'image monochromatique de la fente se formera à une distance l du plan focal.

On peut montrer que :

$$l = f^2 \left(\frac{dr}{di}\right)^2 \frac{1}{\tau}$$

relation dans laquelle τ représente la distance de l'image de la fente d'entrée à partir du centre du miroir M_1.

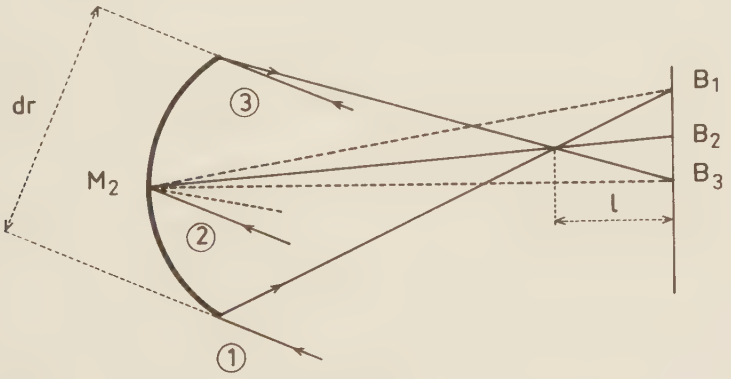

Fig. 16

La fente de sortie F_2 restant fixe lors de l'enregistrement d'un spectre et la mise au point variant avec $\frac{dr}{di}$, donc avec l'angle de rotation du réseau, une mauvaise mise au point provoquera la formation de taches de diffusion dans le plan de la fente de sortie et altèrera la pureté spectrale de l'image.

Imaginons la fente de sortie F_2, placée en B' ; cette position correspond à un réglage moyen, correcte pour une radiation monochromatique ν_o (figure 17). L'image monochromatique de nombre d'onde ν_2 qui se forme en A_2 et est distante de dl du plan de la fente, provoquera une tache de diffusion dans ce plan. Soient A_1 et A_3 les deux images monochromatiques de nombre

d'onde ν_1 et ν_3, voisines de A_2 dont les taches de diffusion recouvrent la moitié de celle de A_2.

La fente interceptera un domaine de nombre d'onde 2 dν tel que :

$$d\nu = \nu_1 - \nu_2 = \nu_2 - \nu_3$$

Envisageons le cas extrême où le faisceau I (figure 18) issu de la source infrarouge S_1 éclaire une moitié du miroir M_1 et le faisceau II issu de la source S_2 (source de référence) éclaire la deuxième partie du miroir. Les taches de diffusion de nombre d'onde ν_1 et ν_2 dues, l'une au faisceau I, l'autre au faisceau II se recouvrent. Ces nombres d'onde défileront en même temps devant la fente de sortie et il y aura une erreur d'étalonnage.

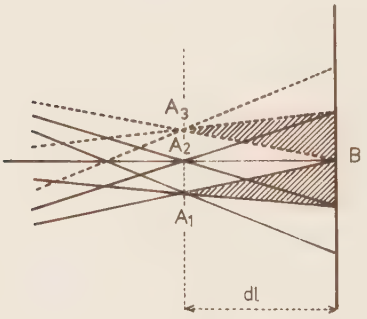

Fig. 17

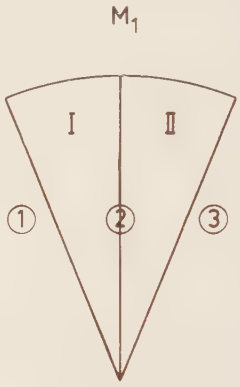

Fig. 18

Supposons que le spectromètre présente un défaut de réglage de la fente d'entrée df = 2 mm, l sera compris entre l = 2,2 mm $\left(\frac{dr}{di} = 1\right)$ et l = 4,4 mm $\left(\frac{dr}{di} = 1,4\right)$. Si nous mettons au point pour l = 3,3 mm, en utilisant le spectromètre dans le cas extrême envisagé, on peut commettre une erreur d'étalonnage atteignant 0,03 cm^{-1} (lorsque l atteint l'une des valeurs maximales 2,2 mm ou 4,4 mm). Il y a donc intérêt à ce que les faisceaux se superposent exactement dans le spectromètre pour que le défaut de convergence n'entraine pas d'erreurs d'étalonnage.

Si, par contre, le spectromètre est parfaitement réglé, la superposition des deux faisceaux n'est pas indispensable car, quelle que soit la partie éclairée du miroir M_1, le faisceau réfléchi sera parallèle et l'angle d'incidence sur le réseau sera le même pour tous les rayons du faisceau.

2/ Cas d'un système optique réel

En réalité, la surface d'onde incidente n'est pas plane, les aberrations la déformant. Nous nous retrouvons pratiquement dans les conditions d'un spectromètre parfait mal réglé. Nous devrons donc réaliser la superposition des faisceaux I et II avec soin.

Nous remarquerons que les deux facteurs que nous venons d'envisager, agissent sur la précision absolue des mesures des nombres d'onde. Même si les faisceaux ne se superposent pas, on est susceptible de faire de bonnes mesures en valeur relative.

10 - ETALON DE LONGUEUR D'ONDE

Deux possibilités sont à envisager, soit l'étalonnage des raies à étudier par rapport à des raies d'émission, soit par rapport à des raies d'absorption. Nous avons jusqu'à maintenant exclusivement utilisé le premier procédé. Dans les deux cas, il est essentiel que l'étalon de longueur d'onde soit défini au mieux et utilisé internationalement.

a) Émission

Les premières mesures entreprises (notamment avec le dispositif d'étalonnage réalisé au début sur le spectromètre du type PFUND) nous révélèrent rapidement le rôle primordial joué par la source d'émission sur la valeur des résultats. Nous avons constaté notamment qu'à la précision que nous recherchions, la plupart des sources habituellement utilisées étaient à rejeter.

Actuellement, nous employons une source au mercure ^{198}Hg. Elle est constituée par un tube de 130 mm de longueur et de 5 mm de diamètre, contenant 1 mg de l'isotope 198 du mercure et de l'argon mis sous une pression de 3 mm de mercure. Un générateur haute fréquence émettant sur 2 450 MHz excite cette source. Elle est maintenue à basse température par un courant d'air comprimé, refroidi par un mélange réfrigérant acétone glace carbonique. Les longueurs d'onde des raies émises sont relevées dans l'étude récente de V. KAUFMAN (24). Ces longueurs d'onde coïncident correctement avec celles obtenues, quelques années plus tôt par W. MEGGERS et K. G. KESSLER (25). Les sources au mercure isotopique sont actuellement utilisées internationalement. Les raies émises par la source que nous employons sont observées dans les ordres spectraux supérieurs du réseau ; fort souvent, des raies de longueurs d'onde différentes sont proches l'une de l'autre sur l'enregistrement, simplement parce qu'elles correspondent à des ordres spectraux différents. De ce fait, pour tous les étalonnages de bandes entrepris jusqu'à présent, le nombre de raies émises par cette source s'est révélé suffisant. Il n'est pas exclu, bien entendu, d'utiliser des tubes sans électrodes contenant un gaz rare ; dans certains domaines spectraux ces sources peuvent devenir préférables à la source à vapeur de mercure.

b) Absorption

D. H. RANK et ses collaborateurs ont étalonné avec précision des raies d'absorption relatives à plusieurs gaz (26, 27). Ils suggèrent d'utiliser ces raies, comme étalon secondaire de longueur d'onde dans le domaine spectral infrarouge. Ce procédé très commode évite l'emploi toujours délicat d'une source d'émission. Sur notre montage, nous pouvons, quand nous le désirons, placer entre les lentilles L_1 et L_2 une cuve contenant le gaz servant à étalonner les bandes d'absorption du gaz à étudier, situé dans le cuve de WHITE (figure 10). Des travaux récents ont montré que la longueur d'onde d'une raie d'absorption dépend de la pression du gaz. Afin d'obtenir des résultats valables par ce procédé, il y a donc intérêt à reproduire au mieux la pression du gaz, définie dans les tables de longueurs d'onde. Actuellement ce procédé est couramment utilisé.

11 - CONCLUSION

Nous avons rassemblé dans le tableau V quelques résultats de mesures relatives à la bande de l'acide cyanhydrique correspondant à la transition vibrationnelle $v'' = 00°0 \longrightarrow v' = 00°2$. Ces résultats peuvent, précisément,

être comparés à ceux obtenus par D. H. RANK (26), qui les propose comme étalon secondaire de longueur d'onde dans l'infrarouge. On constate que nos résultats s'écartent de ceux obtenus par D. H. RANK d'une quantité inférieure à 0,01 cm^{-1} en valeur absolue. Ces résultats ont été obtenus au début du fonctionnement de notre spectromètre, dans des conditions défavorables : salle de travail non thermostatée, lames de l'étalon PEROT-FABRY recouvertes de couches multi-diélectriques.

Tableau V

(les nombres d'onde sont rapportés au vide)

m	Nos résultats cm^{-1}	D. H. RANK (26) cm^{-1}	Ecart cm^{-1}
8	6 541,741	6 541,7375	+ 0,004
7	6 539,129	6 539,1214	+ 0,008
6	6 536,466	6 536,4624	+ 0,004
5	6 533,760	6 533,7608	0,000
4	6 531,020	6 531,0165	+ 0,004
- 4	6 507,541	6 507,5357	+ 0,006
- 5	6 504,409	6 504,4108	- 0,001
- 6	6 501,248	6 501,2440	+ 0,004

En ce qui concerne la précision des mesures, le seul critère valable nous semble être la comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs ; ou bien, dans le cadre d'un travail déterminé, l'accord entre les constantes moléculaires mesurées sur une bande d'absorption avec celles mesurées sur une autre bande du même corps.

Toutes les mesures effectuées sur ce spectromètre nous permettent d'affirmer une précision absolue de mesure de 0,01 cm^{-1} (notamment les mesures dont les résultats figurent dans le tableau V) et une précision relative*, de l'ordre de 0,005 cm^{-1}. Ceci n'est valable que si la raie d'absorption à étudier est bien définie, c'est-à-dire en particulier qu'elle ne soit pas recouverte par une raie, non résolue.

La longueur d'onde d'une raie d'absorption n'est significative qu'à condition de préciser suffisamment les conditions expérimentales, de pression notamment (remarquons que la variation de la longueur d'onde en fonction de la pression reste faible et que ce phénomène n'a été observé que récemment). Fort souvent les comparaisons de résultats expérimentaux sont rendues difficiles, parce que ces conditions ne sont pas précisées.

En conclusion, le dispositif d'étalonnage que nous venons de décrire fournit de bons résultats en valeurs absolue et relative moyennant certaines précautions, en particulier de réaliser au mieux la superposition des faisceaux provenant de la source d'infrarouge et de la source étalon de longueur

---

* Par précision relative nous entendons l'écart maximum observé entre la valeur moyenne des résultats de mesures et la valeur du résultat qui s'en écarte le plus. Par précision absolue nous entendons l'erreur absolue de la mesure par rapport à l'étalon de longueur d'onde utilisé. Cette précision absolue est donc une évaluation de l'erreur systématique de mesure.

d'onde. Si les supports et les bancs d'optique sont suffisamment stables, le réglage de la superposition des faisceaux se maintient facilement la durée d'une manipulation, qui peut s'étendre sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Nous attirons l'attention également, d'une part, sur la nécessité d'utiliser des raies étalons de longueur d'onde éprouvées et employées internationalement ; d'autre part, de reproduire au mieux les conditions expérimentales définies dans les tables donnant les longueurs d'onde étalons. Mais ceci, d'ailleurs, est un lieu commun, valable pour n'importe quel dispositif d'étalonnage en longueur d'onde.

L'un des avantages principaux de la méthode d'étalonnage réside dans le fait que les enregistrements sont accompagnés de repères équidistants en nombre d'onde. Ces repères rendent compte de toute irrégularité de rotation du réseau et ils permettent de faire commodément les mesures de longueurs d'onde.

Cette méthode trouve son champ d'application dans l'infrarouge proche. Pour des longueurs d'onde supérieures son utilisation devient délicate. Considérons une longueur d'onde de l'ordre de 10μ, qui correspond au vingtième ordre du réseau, pour une longueur d'onde visible (0,5μ). Afin d'obtenir un spectre cannelé d'interfrange égal à 0,5 cm^{-1} par exemple, il convient d'utiliser des cales séparatrices très minces de l'ordre de 0,5 mm, ce qui n'est pas facilement réalisable. D'ailleurs dans ce domaine spectral, on peut obtenir de nombreux repères en utilisant, au lieu de l'étalon PEROT-FABRY, une source d'émission contenant du néon, dont on observe le spectre dans les ordres spectraux supérieurs du réseau (28, 29, 30).

B. — ÉTUDE DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX

I. — CONSTANTES DE VIBRATION-ROTATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX

1 - INTRODUCTION

Nous nous proposons de déterminer les constantes de vibration et de rotation de l'acide iodhydrique gazeux, ce qui nécessite de déterminer avec précision les nombres d'onde des raies de vibration-rotation dans les bandes d'absorption accessibles à l'expérience. Le spectre d'absorption de l'acide iodhydrique est des plus simples. L'iode n'ayant pas d'isotope naturel, il n'y a pas superposition des bandes d'absorption des diverses variétés isotopiques comme dans le cas de l'acide bromhydrique ou de l'acide chlorhydrique. Nous allons tout d'abord rappeler brièvement les études déjà entreprises sur l'acide iodhydrique gazeux dans l'infrarouge proche.

Les bandes, fondamentale $\nu_{o\to 1}$ et première harmonique $\nu_{o\to 2}$ ont fait l'objet d'une étude en 1935 par A. H. NIELSEN et H. H. NIELSEN (31). En 1952, l'étude de la bande fondamentale a été reprise par D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON (32). S. M. NAUDE et H. VERLEGER (33) ont analysé partiellement en 1950 la bande, troisième harmonique, $\nu_{o\to 4}$. Son intensité faible ne leur avait permis d'observer que sept raies de vibration-rotation.

Nous avons été conduit dans cette étude à analyser la bande, deuxième harmonique, $\nu_{o\to 3}$ et à reprendre les mesures sur les bandes $\nu_{o\to 2}$ et $\nu_{o\to 4}$. Afin de déterminer les constantes de vibration et de rotation, nous utilisons nos résultats obtenus avec ces bandes. Les mesures faites par D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON sur la bande fondamentale nous servent d'éléments de comparaison.

2 - RAPPELS THEORIQUES

Les nombres d'onde des raies d'absorption de vibration-rotation peuvent s'exprimer en fonction des constantes moléculaires. Les théories qui permettent d'établir ces expressions reposent sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices initiales (telles que amplitude des noyaux faibles par rapport aux distances internucléaires, etc.) dont l'étude critique dépasse le cadre de ce travail. Nous nous contenterons d'introduire les relations, relatives aux molécules diatomiques (34, 35) qui nous seront nécessaires par la suite afin d'exploiter nos résultats expérimentaux.

Les niveaux d'énergie E d'une molécule se trouvant dans l'état électronique de base non excité, sont les valeurs propres de l'équation radiale de SCHRÖDINGER suivante :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mathcal{R}(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}-U(r)\right]\mathcal{R}(r)=0 \qquad [13]$$

L'expression U(r), fonction de la distance interatomique r, désigne l'énergie potentielle de la molécule diatomique. E représente l'énergie totale et $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$ l'énergie de rotation. $\mathcal{R}(r)$ désigne la fonction d'onde vibrationnelle ne dépendant que de la distance des deux atomes. La masse réduite est définie en fonction des masses atomiques m_1 et m_2 par :

$$\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

La résolution de l'équation [13] conduit à poser :

$$\mathcal{R}(r)=\frac{\mathcal{S}(r)}{r}$$

De sorte que nous obtenons :

$$\frac{d^2\mathcal{S}(r)}{dr^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}-U(r)\right]\mathcal{S}(r)=0 \qquad [14]$$

Afin de résoudre cette équation, on est conduit dans une première étape à négliger l'interaction vibration-rotation ; ce qui revient à écrire l'énergie de rotation sous la forme :

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r_e^2}$$

où r_e représente la distance interatomique à l'équilibre.

L'équation [14] s'écrit alors :

$$\frac{d^2\mathcal{S}(r)}{dr^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r_e^2}-U(r)\right]\mathcal{S}(r)=0 \qquad [15]$$

Généralement l'expression analytique de l'énergie potentielle U(r) n'est pas connue. On est ainsi amené à rechercher une fonction raisonnable qui permette de résoudre rigoureusement l'équation [15]. Si cela s'avère nécessaire, on peut ensuite ajouter des termes correctifs à la fonction potentielle choisie. Un calcul de perturbation fournira alors des valeurs corrigées de l'énergie E plus proches de la réalité expérimentale.

Dans une seconde étape, on tiendra compte de l'interaction vibration-rotation. Pour cela, on développe l'expression de l'énergie de rotation en série de voisinage de $r = r_e$ ce qui revient à ajouter à l'expression de l'énergie de rotation à l'équilibre figurant dans [15] des termes correctifs, que l'on traitera comme des perturbations faibles.

En choisissant comme fonction potentielle d'ordre zéro, celle de l'oscillateur harmonique, un calcul de perturbation poussé aux ordres supérieurs a conduit J. L. DUNHAM (36) à définir l'énergie de vibration-rotation E_{vJ} par l'expression :

$$F_{vJ}=\frac{E_{vJ}}{hc}=\sum_{l,i}Y_{li}\left(v+\frac{1}{2}\right)^l J^i\ (J+1)^i$$

L'expression F_{vJ} donne l'énergie de vibration-rotation exprimée en cm^{-1} en fonction des paramètres Y_{li}. Les nombres quantiques v et J attachés respectivement à la vibration et à la rotation déterminent cette énergie. Les paramètres Y_{li} sont peu différents des termes spectroscopiques habituels ω_e, $\omega_e x$, ..., B_e, D_e ....

Le terme ω_e qui mesure la fréquence en cm^{-1} de l'oscillateur harmonique, est égal à la différence des nombres d'onde entre deux niveaux successifs, si l'oscillateur était harmonique. Nous le confondrons avec le paramètre Y_{10}. De même nous confondrons la constante rotationnelle B_e à l'équilibre avec Y_{01}. En règle générale nous confondrons les termes Y_{li} avec les termes spectroscopiques équivalents :

$$Y_{20} \simeq - \omega_e x_e \qquad Y_{11} \simeq - \alpha_e$$
$$Y_{30} \simeq \omega_e y_e \qquad Y_{12} \simeq \beta_e$$
$$Y_{02} \simeq D_e \qquad Y_{21} \simeq \gamma_e$$

Nous aboutissons ainsi, à la relation bien connue :

$$F_{vJ} = \frac{E_{vJ}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \ldots + B_v J (J + 1) - D_v J^2 (J + 1)^2 + \ldots \qquad [16]$$

Nous utiliserons dorénavant cette relation, en nous souvenant qu'elle résulte d'une approximation opérée sur les paramètre Y_{li}.

Les termes de rotation B_v et D_v varient en fonction de v suivant :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \qquad [17]$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \ldots \qquad [18]$$

Par ailleurs, la constante de rotation B_e, s'exprime en fonction du moment d'inertie I_e par la relation :

$$B_e = \frac{h}{8 \pi^2 c I_e} \qquad \text{avec} \qquad I_e = \mu r_e \qquad [19]$$

où r_e représente la distance internucléaire à l'équilibre.

La constante de distorsion D_e s'exprime simplement en fonction de B_e et ω_e par :

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} \qquad [20]$$

Au lieu d'un développement de U(r) au voisinage de l'équilibre $r = r_e$, souvent on utilise la fonction potentielle de MORSE.

$$\frac{U(r)}{hc} = d e \left[1 - e^{-\beta (r - r_e)}\right]^2 \qquad [21]$$

Cette fonction potentielle a le mérite de ne compter que deux paramètres arbitraires, la constante de dissociation de et β, et d'approcher suffisamment la forme de la fonction potentielle vraie. De plus, elle permet une solution rigoureuse de l'équation de SCHRÖDINGER [14]. L'énergie de vibration E_v est alors donnée par la relation ne renfermant que 2 termes :

$$\frac{E_v}{hc} = \beta \sqrt{\frac{d e h}{2 \pi^2 c \mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h \beta^2}{8 \pi^2 c \mu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad [22]$$

Le spectre d'absorption de vibration-rotation résulte de la transition d'un niveau vibrationnel v'', d'énergie $E_{v''J''}$ à un niveau vibrationnel v' plus élevé $E_{v'J'}$, le niveau électronique ne variant pas. Le nombre d'onde de la radiation absorbée est donné par la relation :

$$\nu_{v''J''-v'J'} = \frac{E_{v'J'-v''J''}}{hc}$$

Sachant que les règles de sélection autorisent les sauts quantiques suivants :

$$\Delta v = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \quad \Delta J = \pm 1$$

deux cas sont à envisager pour déterminer le nombre d'onde d'une raie de vibration-rotation. Suivant l'usage, posons $J'' = J$, l'expression [16] permet d'obtenir :

- 1er cas :

$$J' = J + 1 \quad (J \geqslant 0)$$

$$\nu_{v''-v',J} = \nu_{v''-v'} + 2B_{v'} - 4D_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''} - 12D_{v'})J + (B_{v'} - B_{v''} - 13D_{v'} + D_{v''})J^2 - (6D_{v'} - 2D_{v''})J^3 + (D_{v''} - D_{v'})J^4 \qquad [23]$$

- 2ème cas :

$$J' = J - 1 \quad (J \geqslant 1)$$

$$\nu_{v''-v',J} = \nu_{v''-v'} - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})J^2 + 2(D_{v'} + D_{v''})J^3 - (D_{v'} - D_{v''})J^4 \qquad [24]$$

Le centre de bande $\nu_{v''-v'}$ répond à la relation :

$$\nu_{v''-v'} = \omega_e(v' - v'') - \omega_e x_e\left[\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right] + \omega_e y_e\left[\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3\right] \qquad [25]$$

Une bande de vibration-rotation relative à une transition vibrationnelle $v'' \longrightarrow v'$, d'après les relations [23] et [24], est constituée de deux branches. L'une, la branche R correspond au 1er cas $J' = J + 1$, l'autre, la branche P au 2ème cas $J' = J - 1$.

Les relations [23] et [24] peuvent se résumer en une seule en posant :

$m = J + 1$ avec $J \geqslant 0$ pour la branche R

$m = -J$ avec $J \geqslant 1$ pour la branche P

On obtient ainsi la relation :

$$\nu_{v''-v',m} = \nu_{v''-v'} + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})m^2 - 2(D_{v'} + D_{v''})m^3 - (D_{v'} - D_{v''})m^4 \qquad [26]$$

Remarque.

En général, les constantes D_v sont petites par rapport aux B_v. En première approximation, l'expression [26] définit donc une parabole. Le terme B_v décroît avec v, ce qui implique un coefficient négatif pour le terme en m^2. La parabole passe donc par une valeur maximale pour une valeur limite positive de m, ce qui se traduit expérimentalement par une tête de bande, située dans la branche R. Pour des valeurs supérieures de m le nombre d'onde ν décroît, c'est le phénomène de retournement des raies. Il faut s'attendre à ce qu'il observe d'autant mieux que les constantes $B_{v'}$ et $B_{v''}$ sont plus différentes.

3 - CALCUL DES CONSTANTES MOLECULAIRES

Les mesures des nombres d'onde ν_m, relatifs à une transition vibrationnelle, permettent de déterminer les différents termes spectroscopiques qui figurent dans la relation [26].

Afin d'obtenir les valeurs les plus probables de ces constantes, on opère par la méthode mathématique des moindres carrés. Cette méthode conduit à des calculs assez délicats ; aussi, avant de les entreprendre, il s'avère souvent intéressant de faire une première détermination graphique des constantes.

Les relations [23] et [24] permettent d'obtenir facilement les expressions suivantes :

$$\frac{R(J) - P(J)}{J + \frac{1}{2}} = (4\,B_{v'} - 6\,D_{v'}) - 8\,D_{v'}\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad [27]$$

$$\frac{R(J-1) - P(J+1)}{J + \frac{1}{2}} = (4\,B_{v''} - 6\,D_{v''}) - 8\,D_{v''}\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad [28]$$

Ainsi, en représentant en fonction de $\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$ les termes (résultats de mesures) qui figurent à gauche des relations [27] et [28] on obtient des droites. La pente et l'ordonnée à l'origine de ces dernières donnent immédiatement les constantes rotationnelles recherchées.

La valeur de $\nu_{v''-v'}$ peut s'obtenir d'une façon analogue. On établit facilement que :

$$\frac{R(m) + P(m)}{2} = \nu_{v''-v'} + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})\,m^2 - (D_{v'} - D_{v''})\,m^4 \qquad [29]$$

L'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de $\frac{R(m) + P(m)}{2}$ en fonction de m^2 donne directement $\nu_{v''-v'}$.

Chaque bande de vibration explorée fournira de nouvelles valeurs de B_v et D_v, relatives à chacun des niveaux de vibration entre lesquels se produit la transition. Avec les relations [17] et [18] nous pourrons alors obtenir les constantes rotationnelles B_e, D_e, ... Quand à la relation [25], elle permettra de déterminer la constante vibrationnelle ω_e et les constantes d'anharmonicité $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$.

4 - PREPARATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX

- PROPRIETES CHIMIQUES

a) Préparation

Lors de nos premières mesures, l'acide iodhydrique gazeux n'était pas commercialisé. Nous l'obtenions par hydrolyse de l'iodure d'aluminium. L'iodure d'aluminium était préparé par action de l'iode sur des copeaux d'aluminium très pur, portés à une température de 500°C environ. L'hydrolyse du produit recueilli se faisait avec une solution concentrée d'acide iodhydrique pur (commercialisée sous la dénomination p. p. a). Pour éliminer toutes traces d'eau et d'iode, on faisait passer l'acide iodhydrique dans une colonne desséchante contenant de l'iodure de calcium et dans un piège refroidi par un mélange glace-sel. Ensuite, l'acide était distillé. Toutes les opérations précédentes se faisaient sous vide.

Cette préparation nous a permis d'obtenir la quantité d'acide iodhydrique gazeux nécessaire à l'analyse de la bande $\nu_{0\to3}$ de l'acide iodhydrique gazeux. Par la suite, le produit a été commercialisé. Pour toutes les mesures faites depuis : étalonnages des bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to4}$, intensités des bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$, nous nous procurons le gaz à la MATHESON C°. Nous l'employons sans purification préalable ; le degré de pureté annoncé par le fabricant est de 98 %.

b) **Propriétés chimiques** (37, 38)

Nous nous proposons de rappeler certaines propriétés chimiques de l'acide iodhydrique gazeux, celles qu'il est indispensable de connaître pour mener à bien une étude par spectrométrie. La plupart des métaux sont attaqués par l'acide iodhydrique, en présence de trace d'humidité. Autant que nous avons pu en juger, la corrosion est rapide même à température ambiante. C'est pour cette raison que nous avons dû traiter avec un vernis spécial anti-acide, notre cuve métallique de WHITE (voir A-I-9). La protection de la cuve est ainsi assurée, mais le vernis est attaqué superficiellement (il est bien entendu que nous avons utilisé notre cuve de WHITE uniquement pour mesurer des nombres d'onde, elle ne permettrait pas, ainsi traitée, de mesurer les intensités des raies de l'acide iodhydrique). Le mercure est attaqué instantanément avec formation d'iodure mercureux de couleur jaune (se transformant progressivement en iodure mercurique). Ainsi nous avons dû protéger la surface libre du mercure contenu dans les manomètres, par une pellicule d'huile spéciale halogénée.

L'acide iodhydrique se dissocie facilement en ses constituants iode et hydrogène. Cette dissociation est favorisée par l'exposition à la lumière. L'effet est extrêmement net, la paroi d'une cuve en verre, contenant de l'acide, exposée au rayonnement d'une source lumineuse, émettant suffisamment vers les courtes longueurs d'onde, se recouvre rapidement de paillettes d'iode. Pour toutes mesures quantitatives, telles que les mesures d'intensité, dans lesquelles il est nécessaire d'opérer sur un composé bien défini, nous avons fixé entre la source d'infrarouge et la cuve d'absorption un filtre approprié, ne transmettant que l'infrarouge. Ce filtre diffère suivant le domaine spectral exploré. Nous disposons de deux filtres : le premier, un verre au manganal transmet à partir de 1μ, l'autre un filtre au germanium (recouvert d'une couche antireflet de sulfure de zinc) à partir de 1,8μ approximativement. Dans ces conditions, nous n'avons jamais constaté de dissociation appréciable. En plus, afin d'éliminer l'influence des radiations parasites, les cuves en verre, lors des mesures étaient entourées de plusieurs épaisseurs de papier noir.

Nous retiendrons une dernière propriété chimique de l'acide iodhydrique gazeux, sa réactivité avec la plupart des corps organiques. Ainsi, toutes les parties du bâti de remplissage des cuves, en contact avec l'acide, doivent être prévues sans tube en caoutchouc. Il faut éviter au maximum l'emploi dans le bâti d'éléments mobiles tels que robinets, rodages, nécessitent un graissage. Nous utilisions avec succès une graisse fluorée, dont nous appliquions juste la quantité nécessaire sur les quelques rodages et robinets (robinets des cuves notamment) indispensables.

5 - RESULTATS DES MESURES

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction (voir B-I-1), nous avons analysé les bandes de vibration-rotation $\nu_{0\to2}$, $\nu_{0\to3}$ et $\nu_{0\to4}$. Les mesures relatives à la bande $\nu_{0\to2}$ dont les résultats figurent dans le tableau VI, ont été

faites sous une pression de 50 cm de mercure environ. La cuve d'absorption utilisée, un tube en verre, avait 1 mètre de longueur. Le spectromètre fonctionnait dans le premier ordre spectral du réseau. Nous estimons la précision absolue des mesures à 0,01 cm^{-1}.

Tableau VI

Nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{o \to 2}$

	$\nu_{observé}$ cm^{-1}	$\nu_{calculé}$ cm^{-1}	$\nu_{obs.} - \nu_{calc}$ cm^{-1}
- 12	4 181,093	4 181,095	- 0,002
- 11	4 201,177	4 201,174	+ 0,003
- 10	4 220,620	4 220,621	- 0,001
- 9	4 239,438	4 239,431	+ 0,007
- 8	4 257,590	4 257,598	- 0,008
- 7	4 275,116	4 275,119	- 0,003
- 6	4 291,988	4 291,987	+ 0,001
- 5	4 308,201	4 308,199	+ 0,002
- 4	4 323,745	4 323,748	- 0,003
- 3	4 338,632	4 338,630	+ 0,002
- 2	4 352,843	4 352,841	+ 0,002
- 1	4 366,369	4 366,374	- 0,005
+ 1	4 391,394	4 391,391	+ 0,003
+ 2	4 402,867	4 402,863	+ 0,004
+ 3	4 413,640	4 413,639	+ 0,001
+ 4	4 423,713	4 423,714	- 0,001
+ 5	4 433,080	4 433,081	- 0,001
+ 6	4 441,738	4 441,737	+ 0,001
+ 7	4 449,674	4 449,676	- 0,002
+ 8	4 456,895	4 456,893	+ 0,002
+ 9	4 463,381	4 463,384	- 0,003
+ 10	4 469,138	4 469,143	- 0,005
+ 11	4 474,167	4 474,165	+ 0,002
+ 12	4 478,448	4 478,446	+ 0,002
+ 13	4 481,980	4 481,980	0,000

Les résultats de mesures relatifs à la bande $\nu_{o \to 3}$ figurent dans le tableau VII. Les pressions nécessaires à l'étude de cette bande étaient comprises entre 40 et 76 cm de mercure. La cuve utilisée est la même que pour la bande $\nu_{o \to 2}$ (l'ordre de grandeur du rapport des intensités des raies de la bande $\nu_{o \to 2}$ sur celles des raies de la bande $\nu_{o \to 3}$ est exceptionnellement faible,

Tableau VII

Nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{0\to 3}$

	$\nu_{observé}$ cm^{-1}	$\nu_{calculé}$ cm^{-1}	$\nu_{obs.} - \nu_{calc.}$ cm^{-1}
- 9	6 295, 675	6 295, 677	- 0, 002
- 8	6 316, 638	6 316, 635	+ 0, 003
- 7	6 336, 597	6 336, 598	- 0, 001
- 6	6 355, 559	6 355, 559	0, 000
- 5	6 373, 520	6 373, 516	+ 0, 004
- 4	6 390, 459	6 390, 461	- 0, 002
- 3	6 406, 388	6 406, 390	- 0, 002
- 2	6 421, 297	6 421, 299	- 0, 002
- 1	6 435, 174	6 435, 182	- 0, 008
+ 1	6 459, 860	6 459, 851	+ 0, 009
+ 2	6 470, 629	6 470, 627	+ 0, 002
+ 3	6 480, 359	6 480, 357	+ 0, 002
+ 4	6 489, 040	6 489, 036	+ 0, 004
+ 5	6 496, 659	6 496, 660	- 0, 001
+ 6	6 503, 220	6 503, 223	- 0, 003
+ 7	6 508, 714	6 508, 721	- 0, 007
+ 8	6 513, 144	6 513, 147	- 0, 003
+ 9	6 516, 505	6 516, 498	+ 0, 007
+ 10	6 518, 778	6 518, 769	+ 0, 009
+ 11	6 519, 99	6 519, 954	+ 0, 04
+ 12		6 520, 048	
+ 13	6 519, 08	6 519, 047	+ 0, 03
+ 14	6 517, 00	6 516, 945	+ 0, 06

soit deux environ). Nous ne pensons pas pouvoir affirmer la précision absolue de mesure de 0, 01 cm^{-1}, nous l'estimons à 0, 02 cm^{-1}, d'une part parce que les différentes mesures n'ont pas été faites à la même pression de gaz, d'autre part parce que nous avons remarqué une faible dissociation de l'acide iodhydrique en cours de manipulation (d'où présence d'un mélange gazeux dans la cuve avec possibilité de déplacement des raies d'absorption). Notons que chronologiquement, ces mesures se placent à l'origine de nos travaux sur l'acide iodhydrique, toutes les précautions sur lesquelles nous venons d'insister dans le paragraphe précédent n'étaient pas encore prises. Le spectromètre fonctionnait dans le premier ordre du réseau.

Nous avons rassemblé les résultats de mesures relatifs à la bande $\nu_{0\to4}$ dans le tableau VIII. Ces mesures ont été faites sous une pression de 21 cm de mercure, la cuve d'absorption à réflexions multiples était réglée sur un parcours de 12 mètres. Le spectromètre fonctionnait dans le deuxième ordre spectral du réseau. Etant donné les difficultés expérimentales rencontrées, nous estimons la précision absolue à environ 0,02 cm^{-1}.

Tableau VIII

Nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{0\to4}$

	$\nu_{observé}$ cm^{-1}	$\nu_{calculé}$ cm^{-1}	$\nu_{obs.} - \nu_{calc.}$ cm^{-1}
- 9	8 269, 652	8 269, 652	0, 000
- 8	8 293, 436	8 293, 437	- 0, 001
- 7	8 315, 874	8 315, 872	+ 0, 002
- 6	8 336, 948	8 336, 953	- 0, 005
- 5	8 356, 674	8 356, 675	- 0, 001
- 4	8 375, 034	8 375, 032	+ 0, 002
- 3	8 392, 026	8 392, 021	+ 0, 005
- 2	8 407, 634	8 407, 635	- 0, 001
- 1	8 421, 874	8 421, 870	+ 0, 004
+ 1	8 446, 186	8 446, 184	+ 0, 002
+ 2	8 456, 244	8 456, 253	- 0, 009
+ 3	8 464, 916	8 464, 923	- 0, 007
+ 4	8 472, 184	8 472, 190	- 0, 006
+ 5	8 478, 056	8 478, 048	+ 0, 008
+ 6	8 482, 498	8 482, 493	+ 0, 005
+ 7	8 485, 522	8 485, 519	+ 0, 003
+ 8	8 487, 124	8 487, 122	+ 0, 002
+ 9	8 487, 292	8 487, 297	- 0, 005
+ 10	8 486, 024	8 486, 039	- 0, 015
+ 11	8 483, 302	8 483, 344	- 0, 042

Dans tous les cas envisagés, la précision relative est bien meilleure, son ordre de grandeur est de 0,005 cm^{-1}, chiffre d'ailleurs déjà annoncé dans la première partie de cette étude (A-II-11).

Chacun des résultats rassemblés dans les tableaux VI, VII et VIII représente la valeur moyenne de plusieurs mesures, de trois au minimum, pratiquées des jours différents.

La relation [26] et la remarque qui l'accompagne nous apprennent qu'il faut s'attendre à observer un phénomène de retournement dans la position

des raies d'absorption, d'autant plus important que les constantes rotationnelles $B_{v'}$ et $B_{v''}$ sont plus différentes. C'est effectivement ce qui se produit pour l'acide iodhydrique. Nous n'avons pas observé de retournement de raies sur la bande $\nu_{o\to 2}$ (en particulier d'ailleurs parce que nos mesures s'étendent sur un nombre réduit de valeurs de m). Nous observons un retournement sur la bande $\nu_{o\to 3}$ à partir de m = 12 et sur la bande $\nu_{o\to 4}$ à partir de m = 9. Les figure 19 et figure 20 qui reproduisent une partie de l'enregistrement, respectivement des bandes $\nu_{o\to 3}$ et $\nu_{o\to 4}$, illustrent ce qui vient d'être dit.

6 - CONSTANTES DE ROTATION DE H I GAZEUX

Afin de déterminer les termes spectroscopiques intervenant dans la relation [26], nous y introduisons successivement nos résultats de mesures relatifs aux bandes $\nu_{o\to 2}$ $\nu_{o\to 3}$ et $\nu_{o\to 4}$. Comme nous l'indiquions précédemment (voir B-I-3), pour atteindre les valeurs les plus probables des constantes nous opérons par la méthode de calcul des moindres carrés.

Le coefficient D_v est petit, quant à sa variation en fonction de v, qui est extrêmement faible pour l'acide iodhydrique, nous n'avons pu obtenir de résultats cohérents entre les diverses bandes étudiées. Cette variation intervient dans la relation [26] essentiellement comme coefficient du terme en m^4, c'est-à-dire que pour la déterminer avec une précision suffisante, il faudrait pouvoir étudier des raies correspondant à une valeur de m élevée. Ceci implique pratiquement des mesures effectuées avec un parcours d'absorption très long que nous n'avons pu réaliser.

En conséquence, après avoir obtenu une première série de valeurs des constantes B_v et D_v, la variation de D_v en fonction de v n'étant pas satisfaisante d'une bande à l'autre, nous avons fait une seconde détermination de ces constantes, en posant :

$$D_{v'} = D_{v''} = D$$

Cette hypothèse revient à éliminer le terme en m^4 et à simplifier les termes en m^2 et m^3 de la relation [26] qui devient :

$$\nu_{v''-v',m} = \nu_{v''-v'} + (B_{v'} + B_{v''})\, m + (B_{v'} - B_{v''})\, m^2 - 4\, D\, m^3 \qquad [26\ bis]$$

Les valeurs des constantes B_v et D ainsi obtenues figurent dans le tableau IX. Dans la seconde colonne des tableaux VI, VII et VIII nous avons porté les valeurs des nombres d'onde calculés à partir de ces constantes.

Tableau IX

	B_o cm^{-1}	B_2 cm^{-1}	B_3 cm^{-1}	B_4 cm^{-1}	D cm^{-1}
$\nu_{o\to 2}$	$6,4262_1$	$6,0827_7$			$0,0002072$
$\nu_{o\to 3}$	$6,42655$		$5,9086_9$		$0,0002079$
$\nu_{o\to 4}$	$6,4260_9$			$5,7316_8$	$0,0002048$

Notons, ce qui est essentiel, que dans la limite de la précision des résultats fournis, les constantes B_v restent inchangées lorsque l'on utilise

l'expression [26] complète ou simplifiée. A titre d'exemple, dans le cas qui s'est avéré le plus défavorable, la bande $\nu_{0\to4}$, nous obtenons respectivement pour les constantes B_0 et B_4 les valeurs $6,4260_1$ et $5,7317_6$ en utilisant l'expression générale et $6,4260_9$ et $5,7316_8$ en utilisant l'expression simplifiée.

De la relation [17] nous déduisons les constantes B_e, α_e et γ_e contenues dans le tableau X. Afin d'obtenir les coefficients les plus probables nous opérons, là encore, par la méthode de calcul des moindres carrés. Faisons remarquer que les valeurs de ces constantes changent notablement selon que l'on utilise la formule [17] complète ou limitée au terme en $\left(v+\frac{1}{2}\right)$.

Tableau X

B_e	$6,5108_3$ cm^{-1}	$\pm$ 0,0003 cm^{-1}
α_e	$0,1686_4$ cm^{-1}	$\pm$ 0,0003 cm^{-1}
γ_e	$-$ 0,0009$_9$ cm^{-1}	$\pm$ 0,0001$_1$ cm^{-1}

Dans le tableau XI, nous comparons les valeurs des B_v déduites de l'expérience et qui figurent dans les tableaux IX à celles calculées par la relation [17] dans laquelle les constantes B_e, α_e et γ_e prennent les valeurs précisées dans le tableau X. La valeur de B_0, moyenne des valeurs obtenues sur les bandes $\nu_{0\to2}$, $\nu_{0\to3}$ et $\nu_{0\to4}$ soit 6,4263 cm^{-1} est en bon accord avec le résultat fourni par D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON (32) soit 6,426 cm^{-1}, obtenu sur la bande fondamentale $\nu_{0\to1}$. Quant à l'accord entre la valeur expérimentale de B_1 obtenue par D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON et notre valeur calculée, nous l'estimons satisfaisant.

Tableau XI

	Valeurs mesurées cm^{-1}	Valeurs calculées cm^{-1}	Val. mes. - Val. calc cm^{-1}
B_0	6,4263 *	6,4263	0,0000
B_1	$6,254_5$ **	6,2556	- 0,0011
B_2	6,0828	6,0830	- 0,0002
B_3	5,9087	5,9085	+ 0,0002
B_4	5,7317	5,7319	- 0,0002

* moyenne des valeurs obtenues sur les bandes $\nu_{0\to2}$, $\nu_{0\to3}$ et $\nu_{0\to4}$.

** valeur obtenue par D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON (32).

7 - CONSTANTES DE VIBRATION

Les centres des bandes $\nu_{0\to2}$, $\nu_{0\to3}$ et $\nu_{0\to4}$ ont été déterminés par la relation [26] en faisant l'hypothèse $D_{v'} = D_{v''} = D$. Ces valeurs sont obtenues avec les constantes de rotation B_v et D, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent. Quand aux constantes de vibration et d'anharmonicité ω_e. $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ nous les déduisons de la relation [25] dans laquelle on remplace successivement $\nu_{v''-v'}$ par $\nu_{0\to2}$ $\nu_{0\to3}$ et $\nu_{0\to4}$. Les résultats figurent dans le tableau XII. Notons le signe négatif du terme d'anharmonicité $\omega_e y_e$ qui est positif pour les hydracides tels que HCl et HF.

Tableau XII

Les nombres d'onde sont rapportés au vide.

$\nu_{0\to2}$ cm^{-1}	$\nu_{0\to3}$ cm^{-1}	$\nu_{0\to4}$ cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}	$\omega_e y_e$ cm^{-1}
4 379, 226	6 448, 034	8 434, 721	2 308, 091	38, 9810	- 0, 1980

En remplaçant dans l'expression [25], les constantes par les valeurs du tableau XII, on calcule le centre $\nu_{0\to1}$ de la bande fondamentale soit 2 229, 48 cm^{-1}. Or D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON [32] trouvent expérimentalement 2 229, 60 cm^{-1} ; l'accord entre ces deux valeurs est correct sans toutefois donner entière satisfaction.

Signalons que les coefficients ω_e, $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ peuvent différer notablement de ceux que nous communiquons, suivant le nombre de termes retenu dans l'équation [25] (il est possible d'obtenir un groupe de valeurs de ω_e et $\omega_e x_e$ en se limitant aux termes en $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ dans l'équation [25], assez différent de celui qui figure dans le tableau XII).

Enfin, dans le tableau XIII, nous indiquons les valeurs de la constante de distorsion D_e, du moment d'inertie I_e et de la distance interatomique r_e. Ces constantes ont été calculées en utilisant dans les relations [19] et [20] les constantes de vibration-rotation qui figurent dans les tableaux XII et X. En ce qui concerne les constantes fondamentales intervenant dans la relation [19] nous avons utilisé une table de constantes parue récemment dans J. Opt. Soc. Am. (39). Quant aux masses atomiques qui interviennent dans la masse réduite μ, nous les avons relevées dans une table proposée par V. A. KRAVTSOV (40) en 1962.

Tableau XIII

D_e	$0,000207_2$	cm^{-1}
I_e	$4,299_1$	10^{-40} g. cm^2
r_e	$1,609_2$	10^{-8} cm

8 - CONCLUSION

Ce travail nous aura donc permis de déterminer les constantes rotationnelles et vibrationnelles de l'acide iodhydrique gazeux, avec toutefois une ambiguité sur la constante de distorsion D_v. Nous n'avons pu obtenir de résultats cohérents sur la variation de cette constante en fonction du nombre quantique v.

Nous pensions initialement que des termes d'ordres supérieurs, dans la relation [26] (terme en m^5 et m^6 faisant intervenir la constante H_v) pourraient jouer un rôle appréciable, même pour des valeurs de m assez petites. En fait, il semble que pour se faire une idée d'ensemble cohérente sur l'importance de ces termes, il faudrait pouvoir entreprendre des mesures avec un parcours d'absorption très long sur toute la série des bandes de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux, bande fondamentale comprise. Ce qui permettrait aussi, bien entendu, de déterminer valablement la variation de D_v en fonction de v (terme en m^4) de la relation [26].

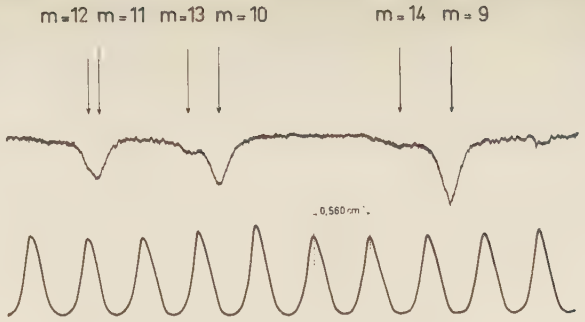
m=12 m=11 m=13 m=10
m=14 m=9
0,560 cm⁻¹

Fig. 19

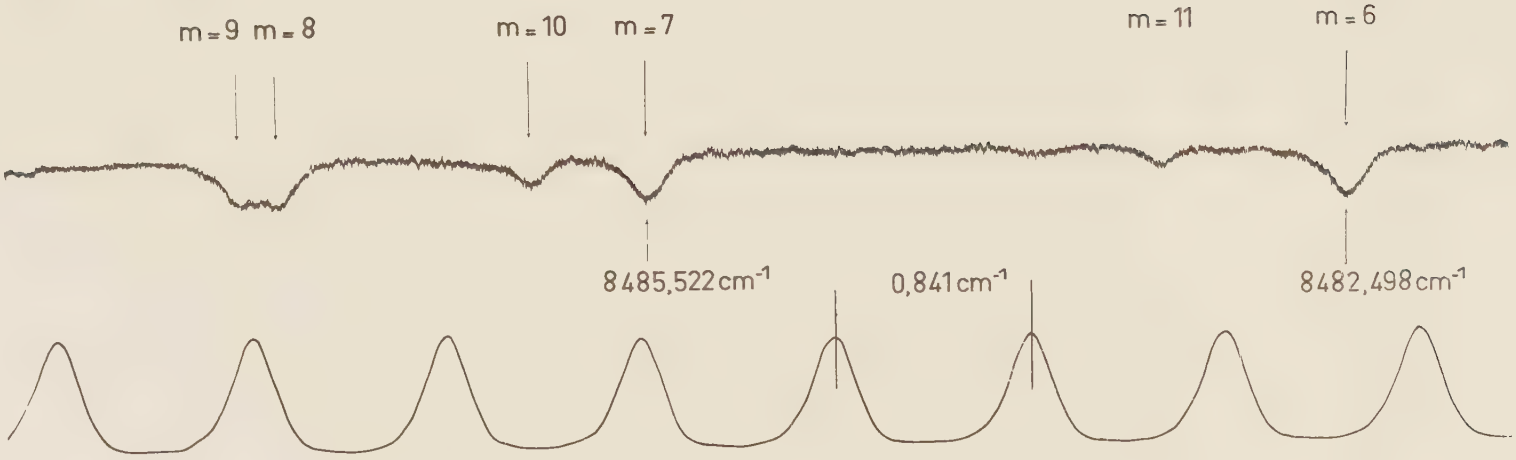
m=9 m=8
m=10
m=7
m=11
m=6
8485,522 cm⁻¹
0,841 cm⁻¹
8482,498 cm⁻¹

Fig. 20

II. INTENSITÉ ET LARGEUR DES RAIES DES BANDES ET $V_{0\rightarrow 3}$ DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX

1 - INTRODUCTION

Il existe peu de résultats expérimentaux relatifs aux mesures d'intensité des raies d'absorption infrarouge. A notre connaissance des mesures systématiques sur les bandes fondamentales et les bandes harmoniques n'ont été entreprises que sur l'acide chlorhydrique gazeux et sur l'oxyde de carbone. Les développements des théories mathématiques rendent relativement bien compte des résultats expérimentaux obtenues sur ces gaz.

En ce qui concerne les largeurs des raies, s'il existait peu de résultats expérimentaux par le passé, récemment de nombreuses mesures ont été entreprises, souvent d'ailleurs dans le but d'étudier les élargissements produits par des gaz perturbateurs.

Nous avions remarqué en analysant les bandes de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux, que le rapport des intensités d'une bande à l'autre était beaucoup plus faible que celui rencontré, habituellement, pour d'autres gaz. Ceci nous a incité à entreprendre des mesures d'intensités dans le but de tenter d'expliquer cette anomalie et au mieux de déterminer les termes prépondérants dans le développements du moment dipolaire.

La méthode de mesure que nous avons utilisée, est pratiquement indépendante de la forme exacte de la fonction d'appareil du spectromètre. Ce point est essentiel car comme nous l'avons mis en évidence dans la première partie de ce travail (A-I-4-C), nous ignorons la forme exacte de cette fonction. Cette méthode présente par ailleurs l'avantage de donner simultanément les intensités et les largeurs des raies étudiées.

En 1962 G. AMEER et W. BENESCH (41) ont mesuré les intensités et les largeurs de raies de la bande fondamentale $\nu_{0\rightarrow 1}$. Puis l'année suivante, W. BENESCH (42) a mesuré l'intensité de six raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{0\rightarrow 2}$. Plus récemment, W. BENESCH (43) a consacré une étude à une tentative d'interprétation théorique de ses résultats expérimentaux.

En ce qui nous concerne, nous avons mesuré l'intensité et la largeur des raies des bandes $\nu_{0\rightarrow 2}$ et $\nu_{0\rightarrow 3}$.

2 - RAPPEL THEORIQUE (44)

L'intensité $S_{0,v''J''-v'J'}$ d'une raie s'exprime par la relation :

$$S_{0,v''J''-v'J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_{v''J''}}{(2J''+1)} \nu_{v''J''-v'J'} \Omega^2_{J''-J'} \left| \mathfrak{M}_{v''J''-v'J'} \right|^2 \qquad 30$$

avec $N_{v''J''}$ nombre de molécules dans l'état initial de la transition, par unité de volume et de pression, à la température de l'expérience et $\nu_{v''J''-v'J'}$ nombre d'onde de la raie, $|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}|$ représente l'élément matriciel de transition entre les niveaux d'énergie v''J'' et v'J' relatif à un oscillateur tournant. Cet élément est défini par :

$$|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}| = \int_0^\infty \mathfrak{F}^*_{v''J''}(r)\, M(r)\, \mathfrak{F}_{v'J'}(r)\, dr \qquad [31]$$

$\Omega_{J''-J'}$ représente l'élément matriciel de transition (à un facteur constant près) entre les niveaux rotationnels J'' et J', d'un rotateur rigide. Sa valeur est $|m|^{1/2}$, avec $m = -J''$ pour la branche P et $m = J'' + 1$ pour la branche R.

Le moment dipolaire M (r), dont on ignore généralement la forme analytique exacte peut s'exprimer par un développement en série, au voisinage de la position à l'équilibre ($r = r_e$).

$$M(r) = M_0 + M_1 (r - r_e) + M_2 (r - r_e)^2 + M_3 (r - r_e)^3 + \ldots \qquad [32]$$

Précisément l'un des buts des mesures d'intensités consiste à déterminer les coefficients qui interviennent dans ce développement où M_0 représente le moment dipolaire à l'équilibre.

La difficulté théorique réside dans la détermination de l'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}|$. Les fonctions d'onde $\mathfrak{F}_{vJ}(r)$ qui interviennent dans cet élément matriciel, sont obtenues à partir de l'équation de SCHRÖDINGER (14) :

$$\frac{d^2\mathfrak{F}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} - U(r)\right]\mathfrak{F}(r) = 0$$

A chaque niveau d'énergie E défini par les nombres quantiques v et J est attaché une fonction d'onde $\mathfrak{F}_{vJ}(r)$. Sa forme analytique sera différente suivant la fonction potentielle choisie pour résoudre l'équation [14] et suivant le développement au voisinage de $r = r_e$ de l'énergie de rotation :

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^e}$$

L'expression analytique de l'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''J-v'J'}|$ dépendra, bien entendu, du nombre de termes retenus dans le développement [32] du moment dipolaire M(r).

Nous allons tout d'abord examiner le cas le plus simple d'un oscillateur ne tournant pas. Les fonctions d'onde $\mathfrak{F}_v(r)$ s'obtiendront en résolvant l'équation [14] pour $J = 0$.

1/ Cas de l'oscillateur harmonique

En retenant dans le développement du moment dipolaire [32] les deux premiers termes, on aboutit à la relation suivante :

$$|\mathfrak{M}_{v''-v'}| = \frac{M_1}{(2\alpha)^{1/2}}[v''\delta v', v'' - 1 + (v''+1)\,\delta v', v''+1]^{1/2} \qquad [33]$$

avec $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ élément matriciel de transition entre les niveaux v'' et v' relatif à l'oscillateur ne tournant pas.

Le coefficient α s'exprime en fonction des constantes moléculaires par :

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \omega_e c \mu}{h} \qquad [34]$$

Notons que $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ est nul sauf pour $\Delta v = +1$. C'est-à-dire que l'hypothèse envisagée, n'autorise en absorption que l'existence des bandes fondamentales.

2/ Cas de l'oscillateur anharmonique

R.C. HERMAN et K.E. SHULER (45) déterminent les fonctions d'onde vibrationnelles $\mathcal{S}_v(r)$ dans le cas d'un potentiel anharmonique U (r) développé jusqu'au terme de degré quatre :

$$\frac{U(r)}{hc} = k_0 q^2 + k_1 q^3 + k_2 q^4 \qquad [35]$$

où q est une coordonnée normale sans dimensions qui s'exprime en fonction de la distance interatomique et des constantes moléculaires par :

$$q = \alpha^{1/2} r_e \xi \qquad [36]$$

$$\xi = \frac{r - r_e}{r_e} \qquad [37]$$

Quant au moment dipolaire, ils le développent jusqu'au terme de degré trois et ils l'expriment sous la forme :

$$M(r) = p(q) = p_0 + p_1 q + p_2 q^2 + p_3 q^3 + \ldots \qquad [38]$$

les coefficients M_i étant reliés aux coefficients p_i par :

$$M_i = p_i \alpha^{i/2} \qquad [39]$$

Les éléments matriciels de transition $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ obtenus s'écrivent sous la forme :

$$|\mathfrak{M}_{v''-v'}] = p_1 \mathfrak{M}_1^{v''-v'} + p_2 \mathfrak{M}_2^{v''-v'} + p_3 \mathfrak{M}_3^{v''-v'} \qquad [40]$$

avec :

$$\mathfrak{M}_i^{v''-v'} = \int \mathcal{S}_{v''}^{*}(q)\, q^i\, \mathcal{S}_{v}(q)\, dq \qquad [41]$$

Les termes $\mathfrak{M}_i^{v''-v'}$ s'expriment en fonction des constantes moléculaires (B_e, α_e, ω_e, $\omega_e x_e$ et r_e) et du nombre quantique v''.

3/ Cas de l'oscillateur de Morse

H.S. HEAPS et G. HERZBERG (46) résolvent le problème à partir de la fonction potentielle de MORSE et d'un moment dipolaire M(r) développé jusqu'au terme de degré deux. Ils aboutissent à la relation :

$$|\mathfrak{M}_{v''-v'}| = M_1 S_1^{v''-v'} + M_2 S_2^{v''-v'} \qquad [42]$$

Les termes $S_i^{v''-v'}$ jouent le même rôle que les termes $\mathfrak{M}_i^{v''-v'}$ dans le cas précédemment envisagé.

L'expression de ces termes dépend également des constantes moléculaires et du nombre quantique v'' de vibration.

Le cas général, c'est-à-dire lorsque l'on considère effectivement la molécule comme un oscillateur tournant, a été traité par R. HERMAN et R.F. WALLIS (47), R. HERMAN et R.J. RUBIN (48) ainsi que R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN (49).

Les relations auxquelles aboutissent R. HERMAN et R.F. WALLIS, et R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN, permettent d'écrire l'élément matriciel de transition vibrationnel, sous la forme :

$$| \mathfrak{M}_{v''J''-v'J'} | = | \mathfrak{M}_{v''-v'} | F^{1/2}_{v''J''-v'J'} \qquad [43]$$

relation dans laquelle $| \mathfrak{M}_{v''-v'} |$ est un élément matriciel qui ne dépend que de la vibration et $F_{v''J''-v'J'}$ un coefficient qui traduit l'interaction vibration-rotation. Nous utiliserons par la suite la relation [43] exprimée en fonction de m (m a la signification habituelle définie au début du paragraphe).

$$| \mathfrak{M}_{v''-v'} (m) | = | \mathfrak{M}_{v''-v'} | F^{1/2}_{v''-v'} (m)$$

Nous allons examiner successivement le cas dans lequel les fonctions d'onde $\mathcal{S}_{vJ}(r)$ sont obtenues en résolvant l'équation [14] pour une fonction potentielle anharmonique, puis pour une fonction potentielle de MORSE.

1/ Cas de l'oscillateur anharmonique

R. HERMAN et R.F. WALLIS (47) choisissent une fonction potentielle anharmonique exprimée en fonction de la variable ξ développée jusqu'au terme de degré trois. Ils développent le terme de rotation, de l'équation [14] en série suivant :

$$\frac{J(J+1)}{r^2} = \frac{J(J+1)}{r_e^2} (1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \ldots) \qquad [44]$$

Ils limitent à deux termes le développement en série [32] du moment dipolaire M(r). C'est-à-dire qu'ils ne retiennent que M_0 moment dipolaire à l'équilibre et M_1.

Ils aboutissent aux valeurs de $| \mathfrak{M}_{v''J''-v'J'} |$ qu'ils expriment en fonction des constantes moléculaires, ceci pour les transitions $v'' = 0 \longrightarrow v' = 1$, $v'' = 1 \longrightarrow v' = 2$ et $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$.

Les résultats sont donnés suivant l'expression [43]. Pour les transitions $v'' = 0 \longrightarrow v' = 1$ et $v'' = 1 \longrightarrow v' = 2$ l'élément matriciel s'identifie avec celui obtenu pour un oscillateur harmonique ne tournant pas. Pour la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ il s'identifie avec l'élément de matrice de transition vibrationnelle obtenu pour un oscillateur anharmonique ne tournant pas. Quant à la racine carrée du terme d'interaction de vibration-rotation, elle s'écrit sous la forme d'un polynôme en m.

$$F^{1/2}_{v''-v'} (m) = 1 + a_1 m + a_2 m^2 \qquad [45]$$

dans lequel les coefficients a_1 et a_2 sont exprimés en fonction des constantes moléculaires et d'un paramètre θ tel que :

$$\theta = \frac{M_0}{M_1 r_e} \qquad [46]$$

N. LEGAY-SOMMAIRE et F. LEGAY (50) dans une étude consacrée aux intensités des raies de vibration-rotation relatives aux molécules linéaires du type X - Y - Z fournissent une relation dans le cas particulier des molécules diatomiques. Le moment dipolaire est développé jusqu'aux termes de degré deux, c'est-à-dire que le coefficient M_2 est retenu. Ils aboutissent au même résultat que R. HERMAN et R.F. WALLIS en ce qui concerne la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 1$. La relation obtenue pour la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ est différente de celle de R. HERMAN et R.F. WALLIS, ce qui paraît très normal puisque le nombre de termes retenus dans le développement du moment dipolaire est différent dans les deux études considérées.

Cas de l'oscillateur de MORSE

R. HERMAN et R.J. RUBIN (48) choisissent pour résoudre l'équation [14] une fonction potentielle de MORSE. Ils développent la fonction $\left(\frac{1}{r}\right)^2$ intervenant dans l'expression de l'énergie de rotation suivant :

$$\left(\frac{r_e}{r}\right)^2 = 1 + 2\varepsilon (y - 1) + (-\varepsilon + 3\varepsilon^2)(y - 1)^2 \qquad [47]$$

$$+ \left(\frac{2\varepsilon}{3} - 3\varepsilon^2 + 4\varepsilon^2\right)(y - 1)^3 + \ldots$$

avec :

$$y = e^{-\beta(r - r_e)} \qquad \varepsilon = (r_e \beta)^{-1}$$

où le paramètre β intervient en exposant dans l'expression de la fonction potentielle de MORSE [21]

$$\frac{U(r)}{hc} = de\ (1 - e^{-\beta(r - r_e)})^2$$

Le moment dipolaire M(r) est développé en série suivant :

$$M(r) = \sum_{i=0} M_i (r - r_e)^i$$

Ils aboutissent à la relation générale :

$$|M_{v''J'' - v'J'}| = \sum_{i=0} (-1)^i \beta^{-i} C_i M_i \qquad [48]$$

Mais seules les expressions mathématiques des coefficients C_0, C_1, C_2 et C_3 sont explicitement fournies en fonction des nombres quantiques v'', J'' et des constantes moléculaires. Ces coefficients ne se prêtent pas facilement aux applications numériques.

R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN (49) rèprirent l'étude théorique que nous venons de rappeler en limitant le développement du moment dipolaire à deux termes afin d'aboutir à des relations commodément utilisables.

Ces derniers parviennent à écrire l'élément matriciel de transition $|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}|$ sous la forme [43] L'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ qui ne dépend que de la vibration, s'identifie avec l'élément matriciel obtenu pour un oscillateur de MORSE. Le résultat coïncide avec le premier terme $S_1^{v''-v'}$ de l'expression [42]. Quant aux termes $F_{v''-v'}^{1/2}(m)$, ils en donnent explicitement les valeurs pour les transitions :

$$v'' = 0 \longrightarrow v' = 1,\ v' = 1 \longrightarrow v' = 2,\ v'' = 0 \longrightarrow v' = 2 \text{ et } v'' = 0 \longrightarrow v' = 3$$

Nous transcrirons simplement les valeurs de $F_{0-2}^{1/2}(m)$ et $F_{0-3}^{1/2}(m)$ que nous aurons à utiliser par la suite.

$$F_{0-2}^{1/2}(m) = 1 - \left[\frac{\theta}{\varepsilon} + \text{Log}\left(1 + \frac{3}{s}\right) + \frac{1}{s}\right]\left[\delta - 2s\lambda\right] + \\ + 2\delta - 2\lambda s - \frac{\delta}{2}\left(\frac{1}{s-2} + \frac{1}{s+1}\right) + \frac{\Delta}{2}\left(\frac{1}{s-2} - \frac{2}{s} - \frac{1}{s+1}\right) \qquad [49]$$

$$F_{0-3}^{1/2}(m) = 1 - \left[\frac{\theta}{\varepsilon} + \text{Log}\left(1 + \frac{4}{s}\right) + \frac{1}{2s}\right](\delta - 3s\lambda) \qquad [50]$$

$$+ 3\delta - \frac{9}{2}\lambda s - \frac{\delta}{2}\left(\frac{1}{s-3} + \frac{1}{s+1} + \frac{1}{s+2}\right)$$

$$+ \frac{\Delta}{2}\left(\frac{1}{s-3} - \frac{2}{s} - \frac{1}{s+1} - \frac{1}{s+2}\right)$$

θ a la signification définie dans le paragraphe précédent [46]. Quant aux autres coefficients, ils sont définis par les relations :

$$s = \frac{2\varepsilon^2}{\gamma} - 2v - n - 1 \qquad \text{avec } v = v'' \qquad \text{et } n = v' - v''$$

$$\frac{B_e}{d_e} = \frac{\gamma^2}{\varepsilon^2}$$

$$\delta = -3\gamma\varepsilon\ (\varepsilon - 1)\ m$$

$$\lambda = -\gamma^2\frac{(3\varepsilon - 1)}{2\varepsilon}\ m$$

$$\Delta = 3\gamma\varepsilon(\varepsilon - 1)\ m^2$$

Tous calculs effectués, les coefficients $F_{v''-v'}^{1/2}(m)$ s'écrivent sous la forme d'un polynôme en m dont le terme constant est égal à 1 [45].

Il résulte du rappel théorique qui précède, que la mesure de l'intensité $S_{0,v''J''-v'J'}$ des raies d'une bande d'absorption permet d'atteindre le carré de l'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}|$. Cet élément matriciel s'exprime en fonction des constantes moléculaires et des coefficients intervenant dans le développement du moment dipolaire que l'on désire précisément déterminer.

Notons que les expressions de $|\mathfrak{M}_{v''J''-v'J'}|$ ne conduisent à des applications numériques relativement aisées que lorsqu'elles ont été obtenues en retenant dans le développement du moment dipolaire un nombre restreint de termes (deux termes dans les travaux de R. HERMAN cités).

Nous n'avons rappelé brièvement que les travaux théoriques nous ayant parus indispensables à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

b) **Forme et largeur des raies de vibration-rotation** (12, 51, 52)

La loi de LAMBERT nous apprend que l'intensité lumineuse $I(\nu)$ transmise par un échantillon de longueur l est égale à :

$$I(\nu) = I_0(\nu)\, e^{-k(\nu)l}$$

avec $I_0(\nu)$ intensité lumineuse incidente
et $k(\nu)$ coefficient d'absorption de l'échantillon

Définissons le coefficient d'absorption intégré S par la relation :

$$S_{v''J''-v'J'} = \int_0^\infty k(\nu)_{v''J''-v'J'}\, d\nu \qquad [51]$$

Pour des pressions de gaz faibles (inférieures ou égales à la pression atmosphèrique), il est raisonnable d'admettre que le coefficient d'absorption intégré est proportionnel à la pression P. On peut alors écrire :

$$S_{v''J''-v'J'} = PS_{0,\, v''J''-v'J'} \qquad [52]$$

$S_{0,v''J''-v'J'}$ représente précisément l'intensité de la raie d'absorption qui s'exprime en fonction des constantes moléculaires et du moment dipolaire, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent [30]. Dorénavant afin de simplifier l'écriture, nous ne préciserons plus les valeurs des nombres quantiques caractérisant la raie d'absorption.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons la méthode de mesure employée pour déterminer l'intensité S_0 d'une raie. Présentement S_0 et le coefficient d'absorption intégré S nous seront d'un emploi commode pour définir le coefficient d'absorption $k(\nu)$ dans les divers cas que nous aurons à envisager.

L'expression analytique du coefficient d'absorption dépend des phénomènes physiques qui contribuent à élargir les raies. Trois phénomènes sont à considérer : la largeur naturelle, l'élargissement par effet Döppler et l'élargissement par effet de chocs moléculaires.

En ne considérant que la larguer naturelle, on aboutit à l'expression du coefficient d'absorption suivante correspondant à une forme de LORENTZ :

$$k_N(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_N^2} \qquad [53]$$

avec ν_0 nombre d'onde relatif au centre de la raie.

La mi-largeur à mi-hauteur γ_N de la courbe définissant le coefficient d'absorption $k_N(\nu)$ s'exprime en fonction de la durée de vie Δt naturelle par la relation :

$$\gamma_N = \frac{1}{2\pi c \Delta t}$$

L'ordre de grandeur des durées de vie est de 10^{-4} secondes en conséquence γ_N est petit. La mi-largeur naturelle est beaucoup plus faible que celles dues aux effets DÖPPLER et aux effets de chocs moléculaires. Nous négligerons donc cette largeur naturelle par rapport aux autres.

En ne considérant que l'élargissement dû à l'effet DÖPPLER on aboutit à la relation :

$$k_D(\nu) = \left(\frac{\text{Log } 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{S}{\gamma_D} \, e^{(-\text{Log } 2)\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2} \qquad [54]$$

qui définit une courbe de Gauss.

La mi-largeur à mi-hauteur γ_D du coefficient d'absorption s'exprime par la relation :

$$\gamma_D = \left(2 \text{ Log } 2 \frac{kT}{mc^2}\right)^{1/2} \nu \qquad [55]$$

Cette relation appliquée au cas de l'acide iodhydrique gazeux, dans le domaine spectral relatif à nos mesures (bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$) donne $\gamma_D \simeq 0,003$ cm^{-1}. L'ordre de grandeur des largeurs de raies mesurées variant de quelques centièmes à un dixième de cm^{-1}. Nous pouvons donc raisonnablement encore négliger l'élargissement dû à l'effet DÖPPLER par rapport à celui dû aux chocs moléculaires.

Au voisinage du centre ν_0 d'une raie et pour des mesures effectuées à pression relativement faible (inférieure ou égale à la pression atmosphérique) le coefficient d'absorption $k_c(\nu)$ s'écrit sous la forme bien connue de LORENTZ :

$$k_c(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_c^2} \qquad [56]$$

Des mesures effectuées sur l'acide chlorhydrique par W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN (53), il résulte qu'à une distance supérieure à 1,5 cm^{-1} du centre des raies, l'exposant 2 du terme $(\nu - \nu_0)$ de l'expression [56] doit être remplacé par 1,8. A.H. NIELSEN (9) aboutit à un résultat analogue sur l'acide fluorhydrique. Ces écarts à l'expression [56] ne sont en fait observés qu'à des distances assez importantes du centre de la raie, distances auxquelles $k_c(\nu)$ est faible. La relation [56] est donc une bonne approximation de la forme d'une raie, ceci même dans les ailes.

La mi-largeur à mi-hauteur γ_c est, tout au moins en première approximation, proportionnelle à la fréquence des chocs moléculaires qui interrompent le processus d'absorption. On peut ainsi en conclure en première approximation, que γ_c est proportionnel à la pression P.

$$\gamma_c = \gamma_0 P \qquad [57]$$

L'expression analytique de γ_c varie suivant la nature du champ de forces intramoléculaires envisagé. Les théories existantes (pour une bibliographie complète, consulter l'ouvrage [52] cité en référence) laissent prévoir une variation de γ_c en fonction du nombre quantique de rotation J, qui peut être importante.

3 - METHODE DE MESURE

Nous avons insisté dans la première partie de cette étude (A-I-4) sur le fait qu'un spectromètre donne d'une distribution spectrale déterminée une représentation approximative. C'est-à-dire que si T représente la transmission réelle relative à un échantillon donné, définie par :

$$T = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-k(\nu)l}$$

la mesure conduit à un résultat T' différent qui dépend de la fonction d'appareil du spectromètre. Ainsi, on ne peut espérer obtenir, par mesure directe, le coefficient d'absorption $k(\nu)$ d'une raie. Il en résulte que le coefficient d'absorption intégré S et l'intensité de la raie S_0, ne peuvent également être déterminés par ces mesures directes.

Notons toutefois que dans le cas particulier d'une raie large (ou d'une bande) analysée avec un spectromètre dont la fonction d'appareil est très étroite, des mesures directes peuvent être envisagées. En fait, ces conditions ne sont jamais réalisées pratiquement, pour des raies d'absorption de vibration-rotation, de gaz maintenus à basse pression.

Nous avons ainsi été conduit à utiliser une méthode relativement indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre, mais qui nécessite de faire une hypothèse sur la forme analytique des raies. Cette méthode de mesure a été mise au point par W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MORRE et S. SILVERMAN (12).

Soit W l'aire exprimée en cm^{-1} située sous une raie d'absorption donnée (pour simplifier l'écriture nous omettons d'affecter W des indices caractérisant la raie). Cette aire, quantité mesurable, s'exprime en fonction de la transmission T' par :

$$W = \int_0^\infty (1 - T')\, d\nu \qquad [58]$$

L'aire W est (relativement) indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre. La fonction d'appareil modifie la distribution spectrale de la transmission réelle T, elle ne modifie pas la valeur de l'intégrale, étendue de 0 à ∞, de la quantité $(1 - T)\, d\nu$. En fait, si la fonction d'appareil est très large par rapport à une faible raie étudiée, T' est voisin de 1, à la limite, il devient impossible de discerner sur un enregistrement de la raie $I_0(\nu)$ de $I(\nu)$ (le bruit de fond ne permettant pas de faire des mesures précises). Dans ces conditions limites, il n'est bien entendu plus possible de considérer W comme indépendant de la fonction d'appareil. Dans tous les cas, on a intérêt, afin d'augmenter la précision de la mesure à avoir une fonction d'appareil étroite.

Faisons l'hypothèse que les raies ont une forme [56] de LORENTZ, ce qui est vraisemblable (B-II-2-b) :

$$k(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}$$

R. LADENBURG et F. REICHE (54) ont établi, dans ces conditions, une relation entre W, la mi-largeur γ à mi-hauteur et le coefficient d'absorption intégré S :

$$W = 2\pi\gamma f(x) \qquad [59]$$

$$f(x) = xe^{-x} \left[J_0(ix) - iJ_1(ix)\right]$$

avec :

$$x = \frac{S\,l}{2\pi\gamma} = \frac{S_0 l}{2\pi\gamma_0}$$

$J_0(ix)$ et $J_1(ix)$ représentent respectivement les fonctions de BESSEL d'odre 0 et d'ordre 1.

La fonction $f(x)$ lorsque x est petit (inférieur à 0,5), ce qui se produit pratiquement pour des valeurs petites de l, s'exprime simplement par la relation :

$$f(x) \simeq x \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{4} \ldots\right) \qquad [60]$$

ce qui entraîne :

$$W \simeq S\,P l \left(1 - \frac{S_0 l}{4\pi\gamma_0} + \ldots\right) \qquad [61]$$

Par contre, lorsque x est grand (supérieur à 1), c'est-à-dire pour les grandes valeurs de l, $f(x)$ s'exprime par la relation :

$$f(x) \simeq \left(\frac{2x}{\pi}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{8x} + \ldots\right)$$

soit :

$$W \simeq 2P\,(S_0\gamma_0 l)^{1/2} \left(1 - \frac{\pi\gamma_0}{4S_0 l} + \ldots\right) \qquad [62]$$

Pratiquement, nous opérons pour des valeurs de x (c'est-à-dire en fait de l), telles que l'aire W est liée à S_0 et γ_0 en première approximation par la relation simplifiée [61].

Pour une raie d'absorption déterminée, nous mesurons W pour plusieurs valeurs différences de l, en maintenant d'ailleurs la pression P sensiblement constante d'une mesure à l'autre. Nous traçons ensuite la courbe expérimentale exprimant $\frac{W}{P\,l}$ en fonction de l. Nous obtenons approximativement une droite dont l'ordonnée à l'origine donne une valeur approchée de S_0 et dont la pente, soit $-\frac{S_0^2}{4\pi\gamma_0}$ donne une valeur approchée de γ_0.

Pour une raie déterminée, si toutes les longueurs de cuve l utilisées, entraînent des valeurs de x suffisamment faibles ($x \leqslant 0,2$) la relation [61] peut-être considérée comme rigoureuse et les valeurs de S_0 et γ_0 obtenues représentent les valeurs exactes recherchées.

Pour une raie déterminée, si plusieurs longueurs de cuve l utilisées, entraînent des valeurs de x supérieures à 0,2 environ, la relation [61] doit être considérée comme une première approximation (dans ces conditions effectivement le terme en $\frac{x^2}{4}$ du développement de $f(x)$ est supérieur à 0,01).

Pour obtenir des valeurs rigoureuses de S_0 et γ_0 des corrections sont nécessaires.

Afin de procéder aux corrections, nous calculons une valeur fictive W^* de W à partir de la relation [59] dans laquelle nous introduisons les valeurs approchées de s_0 et γ_0, que nous affecterons d'un astérisque. Soit ε la correction à apporter à la relation [61], nous avons successivement :

$$\frac{W^*}{pl} = \frac{2\pi\gamma_0^* f(x^*)}{l} = S_0^* \left(1 - \frac{S_0^* l}{4\pi\gamma_0^*} + \varepsilon\right)$$

$$= S_0^* \left(1 - \frac{S_0^* l}{4\pi\gamma_0^*}\right) + S_0^* \varepsilon$$

$$\simeq \frac{W}{pl} + S_0^* \varepsilon$$

ce qui entraîne :

$$\varepsilon S_0^* \simeq \frac{W^*}{pl} - \frac{W}{pl}$$

Ce procédé rend le calcul du terme correctif εS_0^* commode, par le fait qu'il existe des tables de la fonction f(x) facilement utilisables.

Le terme correctif εS_0^* étant déterminé, nous pouvons alors écrire :

$$\frac{W}{pl} \simeq S_0 \left(1 - \frac{S_0 l}{4\pi\gamma_0}\right) + S_0^* \varepsilon$$

soit :

$$\frac{2W - W^*}{pl} \simeq S_0 \left(1 - \frac{S_0 l}{4\pi\gamma_0}\right)$$

En traçant la courbe $\frac{2W - W^*}{pl}$ en fonction de l on obtient les valeurs exactes de S_0 et γ_0. Si les nouvelles valeurs obtenues diffèrent trop des valeurs approximatives S_0^* et γ_0^* une seconde itération est nécessaire. En général, ceci ne se produit que pour des raies très intenses pour lesquelles (étant donné les longueurs de cuves utilisées) les valeurs de x sont importantes.

En fait, les mesures de W s'éloignent toujours insuffisamment du centre ν_0 de la raie. Cette mesure s'étend de part et d'autre de la raie à une distance g cm^{-1}, distance à laquelle $I_0(\nu)$ et $I(\nu)$ paraissent confondus. Etant donné que tout enregistrement comporte un bruit de fond, il est délicat d'apprécier l'égalité des intensités lumineuses $I_0(\nu)$ et $I(\nu)$. Ceci conduit à rechercher quelle sera la contribution apportée à l'aire W' mesurée, par l'aire située sous les ailes de la raie au-delà de la distance g cm^{-1}. La forme de raie de LORENTZ étant, bien entendu, toujours admise, on obtient la correction W_A suivante :

$$W_A = \frac{2S\gamma l}{\pi g} \left(1 - \frac{\gamma^2}{3g^2} + \frac{\gamma^4}{5g^4} \cdots\right)$$

L'étendue de la mesure g correspond à une valeur suffisamment supérieure à γ, de sorte qu'il suffit de retenir le premier terme dans la relation de correction précédente. Ainsi, la valeur de W que nous devons utiliser dans la relation [61] sera :

$$W \simeq W' + \frac{2W'\gamma}{\pi g} \qquad [63]$$

Le terme correctif $\frac{2W'\gamma}{\pi g}$ est assez important. Il atteint dans nos mesures 5 à 15 % de la valeur W, suivant la raie étudiée.

Les valeurs des intensités S_0 sont exprimées dans des systèmes d'unités fort différents suivant les auteurs Nous utilisons exclusivement celui de l'étude [12] citée en référence.

Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ est exprimé en cm^{-1}, des relations de définition [51] et [52] nous déduisons que S s'exprimera en cm^{-2}. L'unité de pression choisie étant l'atmosphère, S_0 s'exprimera en cm^{-2} atm^{-1}. Il résulte de la relation de définition [58] que nous exprimerons W en cm^{-1}. Quant à la mi-largeur à mi-hauteur γ elle s'exprime en cm^{-1} et $\gamma_0 = \frac{\gamma}{P}$ en cm^{-1} atm^{-1}.

Afin d'obtenir une bonne précision, par la méthode de mesure que nous venons de décrire, il est nécessaire de faire des enregistrements répétés des raies d'absorption, ceci pour plusieurs longueurs différentes de cuves. Sur ces enregistrements, on détermine l'aire W' pour chaque raie à l'aide d'un planimètre. On adopte comme valeur de W', la valeur moyenne obtenue sur plusieurs enregistrements (trois au minimum). Puis W' est corrigé afin d'obtenir la valeur utile W qui conduit aux résultats recherchés de S_0 et γ_0. L'étude complète d'une bande de vibration-rotation peut s'étendre sur une durée de plusieurs mois. Si donc cette méthode de mesure n'est pas d'une application particulièrement commode, par contre, elle présente l'avantage d'être indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre.

4 - RESULTATS DES MESURES

Nous avons mesuré les intensités des raies S_0 et leurs mi-largeurs à mi-hauteur γ_0, relatives aux bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$.

Toutes les mesures ont été faites sous des pressions de gaz voisines d'une atmosphère. Cette pression particulière a été choisie parce qu'elle conduisait à des aires W situées sous les raies d'absorption, commodément mesurables pour toutes les longueurs de cuves utilisées (l'aire W est proportionnelle à la pression [59]). Par ailleurs, sous cette pression de gaz, l'élargissement des raies par effet DÖPPLER est négligeable vis-à-vis de l'élargissement par effet de chocs moléculaires.

Pendant la durée des mesures, la température ambiante était maintenue à 24°C par le dispositif de climatisation décrit précédemment (A-II-6).

Pour chaque raie, les mesures ont été faites pour six longueurs de cuves différentes, longueurs compatibles avec la méthode de mesure décrite dans le chapitre qui précède. Pratiquement, les cas dans lesquels la relation [61] est rigoureusement utilisable ne se produisent que pour des raies peu intenses, qui conduisent à des mesures peu précises.

Pour une longueur de cuve l déterminée, chaque raie étudiée a été enregistrée au minimum trois fois. Afin de minimiser l'erreur de mesure de l'aire située sous la raie d'absorption, celle-ci était répétée trois fois de suite pour chaque enregistrement. La valeur moyenne de toutes les mesures effectuées sur les enregistrements de la raie donne W'. Cette valeur une fois corrigée de la quantité $\frac{2\,W'\gamma}{\pi g}$ fournit la valeur W de la raie étudiée pour la longueur de cuve particulière l. Nous déterminons l'ordre de grandeur de la mi-largeur γ nécessaire à cette correction, en supposant la relation [61] rigoureusement valable. La courbe exprimant W' en fonction de l fournit une valeur de γ suffisamment précise permettant d'effectuer la correction d'ailes.

Ayant déterminé W pour toutes les longueurs de cuve l, la méthode itérative décrite dans le paragraphe qui précède permet d'aboutir aux valeurs S_0 et γ_0 recherchées pour chaque raie.

Les résultats relatifs aux bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$ figurent respectivement dans les tableaux XIV et XV. La précision de la mesure d'intensité est limitée

Tableau XIV
Intensité et largeur des raies de la bande $\nu_{0\to2}$

m	S_0 10^{-3} cm^{-2} atm^{-1}	γ_0 cm^{-1} atm^{-1}	$\lvert\mathfrak{M}_{0\to2}(m)\rvert$ 10^{-3} Debye	$\lvert\mathfrak{M}_{0\to2}(m)\rvert^*$ 10^{-3} Debye	Ecart 10^{-3} Debye
- 9	1,96		1,63	1,63	0,00
- 8	3,16		1,66	1,64	+ 0,02
- 7	4,40		1,63	1,65	- 0,02
- 6	5,80	0,068	1,62	1,67	- 0,05
- 5	7,28		1,65	1,68	- 0,03
- 4	8,90	0,071	1,74	1,70	+ 0,04
- 3	9,25	0,068	1,80	1,72	+ 0,08
- 2	6,84	0,087	1,73	1,75	- 0,02
- 1	4,12		1,78	1,77	+ 0,01
+ 1	4,70		1,84	1,83	+ 0,01
+ 2	8,88	0,100	1,84	1,86	- 0,02
+ 3	12,50	0,088	1,90	1,89	+ 0,01
+ 4	14,2	0,087	1,92	1,92	0,00
+ 5	14,4	0,092	1,96	1,96	0,00
+ 6	12,68	0,090	1,96	2,00	- 0,04
+ 7	10,55	0,085	1,99	2,04	- 0,05
+ 8	8,68	0,072	2,09	2,09	0,00
+ 9	6,50	0,067	2,19	2,13	+ 0,06
+ 10	4,28	0,057	2,22	2,18	+ 0,04

Tableau XV

Intensité et largeur des raies de la bande $\nu_{0\to3}$

m	S_0 10^{-3} $cm^{-2}\ atm^{-1}$	γ_0 $cm^{-1}\ atm^{-1}$	$\lvert \mathfrak{M}_{0\to3}(m) \rvert$ 10^{-3} Debye	$\lvert \mathfrak{M}_{0\to3}(m) \rvert^*$ 10^{-3} Debye	Ecart 10^{-3} Debye
- 9	1,12		1,01	1,04	- 0,03
- 8	1,89		1,05	1,05	0,00
- 7	2,80		1,07	1,06	+ 0,01
- 6	3,63	0,087	1,05	1,07	- 0,02
- 5	4,50	0,075	1,07	1,08	- 0,01
- 4	5,30	0,077	1,11	1,08	+ 0,03
- 3	5,30	0,080	1,13	1,09	+ 0,04
- 2	4,30	0,080	1,13	1,10	+ 0,03
- 1	2,23		1,08	1,11	- 0,03
+ 1	2,64		1,14	1,13	+ 0,01
+ 2	4,85	0,094	1,12	1,14	- 0,02
+ 3	6,40	0,086	1,12	1,15	- 0,03
+ 4	7,60	0,090	1,16	1,16	0,00
+ 5	7,60	0,090	1,17	1,16	+ 0,01
+ 6	6,50	0,091	1,16	1,17	- 0,01
+ 7	5,20	0,086	1,15	1,18	- 0,03
+ 8	4,00		1,18	1,19	- 0,01
+ 9	3,05	0,061	1,24	1,20	+ 0,04

essentiellement par la mesure de l'aire W' située sous une raie d'absorption. Le contour de chaque raie enregistrée est délimité par le bruit de fond provenant du détecteur infrarouge, l'appréciation du contour exact est ainsi rendu délicate. Nous estimons que l'erreur relative commise sur l'intensité d'une raie peut atteindre 5 %. Quant à la valeur de la mi-largeur de raie γ_0, nous rappelons qu'elle résulte de la mesure de la pente de la droite définie par la relation [61]. Cette pente est souvent fort difficile à déterminer avec précision. Elle est très sensible aux corrections que l'on doit apporter à la relation [61], ce qui, d'ailleurs n'est pas le cas de l'ordonnée à l'origine de la droite définissant l'intensité S_0 (ce qui est normal car les corrections apportées à la relation [61] sont, en général, inexistantes ou très faibles pour les petites valeurs de l, mais peuvent devenir importantes pour les plus grandes valeurs de l). En conséquence, nous estimons que l'erreur relative sur la mesure de γ_0 peut atteindre dans les cas défavorables 20 %.

Les courbes de variation de l'intensité S_0 en fonction de m, relatives aux deux bandes étudiées (figure 21), révèlent clairement la faible différence d'intensité entre les raies des bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$.

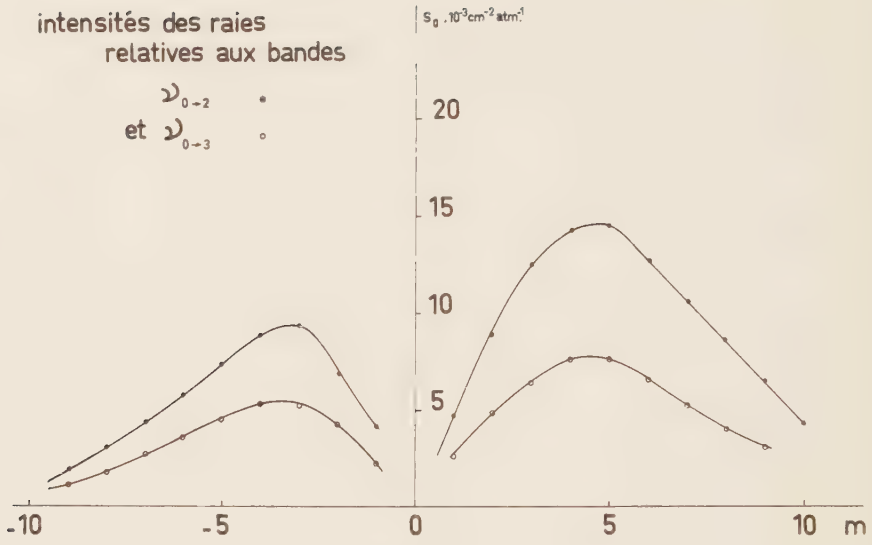

Fig. 21

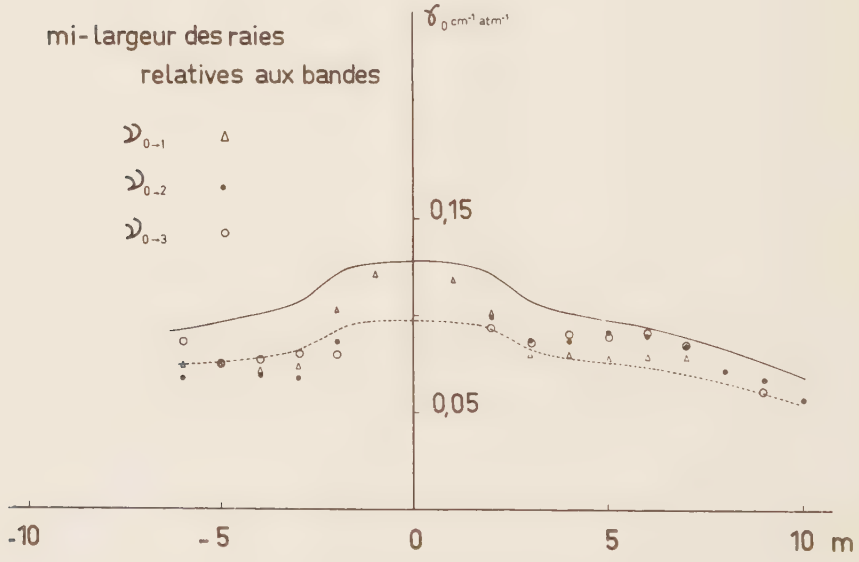

Fig. 22

Les valeurs des mi-largeurs γ_0 obtenues sur les bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$ sont données en fonction de m sur la figure 22. Nous avons également reproduit sur cette même figure les résultats expérimentaux obtenus par G. AMEER et W. BENESCH (41). Ces derniers résultats révèlent une faible variation de γ_0 en fonction de m, pour | m | supérieur à 2. γ_0 augmente no-

tablement pour $|m| = 2$ et atteint une valeur maximale pour $|m| = 1$. Nos résultats révèlent dans la branche P des mi-largeurs γ_0 plus faibles que dans la branche R, ceci sur les deux bandes analysées. Nous n'avons pu obtenir de résultats valables pour $|m| = 1$. En ce qui concerne la bande $\nu_{0\to 2}$, la valeur de γ_0 est supérieure pour $|m| = 2$ à celle obtenue pour $|m| = 3$, résultat en accord avec celui obtenu par G. AMEER et W. BENESCH sur la bande fondamentale $\nu_{0\to 1}$ (l'augmentation est toutefois inférieure pour la bande $\nu_{0\to 2}$). Cet effet ne paraît pas distinctement sur la bande $\nu_{0\to 3}$. Mais, étant donné la précision des mesures, il est difficile de se prononcer sur une variation des largeurs des raies en fonction du nombre quantique de vibration v'. Il reste le fait que les ordres de grandeur des résultats relatifs aux bandes $\nu_{0\to 2}$ et $\nu_{0\to 3}$ sont en bon accord.

Sur la même figure 22, nous avons représenté comme élément de comparaison deux courbes théoriques calculées par W.S. BENEDICT et R. HERMAN (55). Celle en trait plein est obtenue pour un moment dipolaire permanent de 0,38 Debye et un moment quadrupolaire permanent de $15,2\ 10^{-26}$ u.e.s. cm^2, et celle en pointillé, pour un moment dipolaire de 0,38 Debye et un moment quadrupolaire de $11,4\ 10^{-26}$ u.e.s. cm^2. Ces courbes rendent approximativement compte des résultats obtenus. La difficulté est que les valeurs du moment quadrupolaire nécessaires sont considérablement supérieures à celle habituellement admise, soit $4,36\ 10^{-26}$ u.e.s. cm^2.

5 - DETERMINATION DE $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ ET $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$

Les éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ entre les niveaux d'énergie v''J'' et v'J' (dans la branche P : $m = -J''$, $J' - J'' = -1$; dans la branche R : $m = J'' + 1$, $J' - J'' = +1$) s'obtiennent facilement par la relation [30]. Les résultats des calculs sont contenus dans les tableaux XIV et XV (colonne indiquée $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$) respectivement pour les bandes $\nu_{0\to 2}$ et $\nu_{0\to 3}$. Les nombres d'onde nécessaires à ces calculs se trouvent dans les tableaux VI et VII. Notons que dans la relation [30], les éléments matriciels de transition interviennent à la puissance deux, il y a donc ambiguité sur le signe à leur donner. Aussi, nous donnons ces éléments matriciels de transition en valeur absolue dans les tableaux XIV et XV.

Suivant les travaux théoriques de R. HERMAN et R.F. WALLIS (47) ainsi que ceux de R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN (49), nous savons qu'il est possible d'écrire :

$$|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)| = |\mathfrak{M}_{v''-v'}| F^{1/2}_{v''-v'}(m) \qquad [43]$$

$$F^{1/2}_{v''-v'}(m) = 1 + a_1 m + a_2 m^2 \qquad [45]$$

Ces relations ont été obtenues rigoureusement dans les conditions particulières définies au chapitre B - II - 2 - a, en ne retenant dans le développement du moment dipolaire [32] que les deux premiers termes. En fait, quelque soit le nombre de termes retenus dans ce développement, il est raisonnable d'admettre que l'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ est égal au produit de l'élément matriciel de transition relatif à un oscillateur ne tournant pas, par un polynôme en m dont le terme constant est égal à 1 (bien entendu, l'élément matriciel $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ et les coefficients a_1 et a_2 du développement du terme $F^{1/2}_{v''-v'}(m)$ ne s'expriment alors plus par les relations obtenues par

les auteurs cités en référence). Ajoutons que cette généralisation couramment adoptée, conduit à des résultats satisfaisants dans le cas particulier de l'acide chlorhydrique [44].

Il résulte de ces relations, que si nous représentons les quantités mesurées $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ en fonction de m, pour une transition vitrationnelle $v'' \longrightarrow v'$ déterminée : l'ordonnée à l'origine de la courbe donne l'élément matriciel de transition $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ et la pente à l'origine donne le coefficient a_1. Nous avons représenté sur la figure 23, les éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ relatifs aux transitions vibrationnelles $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ et $v'' = 0 \longrightarrow v' = 3$, en fonction de m.

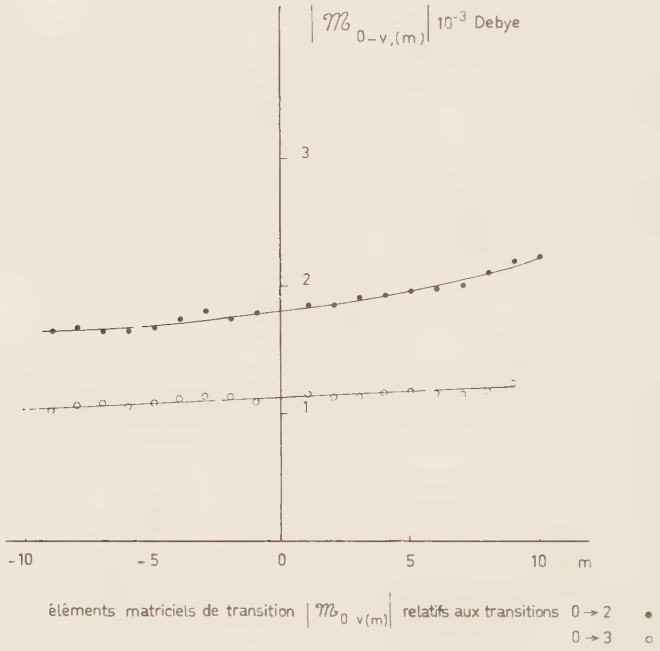

Fig. 23

En fait, afin de déterminer avec précision les éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{0\to 2}|$ et $|\mathfrak{M}_{0\to 3}|$ ainsi que les coefficients a_1 et a_2 relatifs aux transitions vibrationnelles $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ et $v'' = 0 \longrightarrow v' = 3$, nous procédons par la méthode de calcul des moindres carrés. La forme analytique simple des relations [43] et [45] permet une application commode de cette méthode de calcul. La méthode graphique décrite précédemment sert d'élément de comparaison.

Les valeurs de $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ qui figurent dans les tableaux XIV et XV, nous permettent ainsi d'aboutir aux expressions :

$$|\mathfrak{M}_{0\to 2}(m)| \text{ Debye} = 1,7970\ 10^{-3}(1 + 0,01551\ m + 0,00057\ m^2)$$

soit :

$$F_{0-2}^{1/2}(m) = 1 + 0,01551\ m + 0,00057\ m^2$$

$$\mathfrak{M}_{0-3}(m) \quad \text{Debye} = 1,1205 \quad 10^{-3}(1 + 0,00789\ m - 0,00005\ m^2)$$

soit :

$$F_{0-3}^{1/2}(m) = 1 + 0,00789\ m - 0,00005\ m^2)$$

En appliquant ces relations nous obtenons les valeurs calculées $|\mathfrak{M}_{0-2}(m)|^*$ et $|\mathfrak{M}_{0-3}(m)|^*$ qui figurent dans les tableaux XIV et XV, ainsi que l'écart entre ces valeurs calculées et les valeurs résultant des mesures.

Etant donné la précision des mesures d'intensités, nous nous contenterons bien entendu, de retenir pour $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ les valeurs limitées à 3 chiffres significatifs, soit :

$$|\mathfrak{M}_{0-2}| = 1,80\ 10^{-3}\ \text{Debye}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-3}| = 1,12\ 10^{-3}\ \text{Debye}$$

6 - TENTATIVE D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Retenons pour l'élément matriciel de transition $|\mathfrak{M}_{0-1}|$ la valeur de $3,95\ 10^{-3}$ Debye, obtenue à partir des résultats expérimentaux publiés par G. AMEER et W. BENESCH (41). Comparons cette valeur avec celles de $|\mathfrak{M}_{0-2}|$ et $|\mathfrak{M}_{0-3}|$ que nous avons obtenues sur les bandes d'absorption $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$. Nous constatons que les rapports $\frac{|\mathfrak{M}_{0-1}|}{|\mathfrak{M}_{0-2}|}$ et $\frac{|\mathfrak{M}_{0-2}|}{|\mathfrak{M}_{0-3}|}$ sont respectivement égaux à approximativement 2,2 et 1,6. Ces rapports sont exceptionnellement faibles. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'ordre de grandeur de ces rapports vaut 10.

Il résulte de l'étude du chapitre B-I, consacrée à la vibration-rotation que la molécule d'acide iodhydrique est bien représentée par un oscillateur anharmonique, comme c'est le cas d'ailleurs pour les autres hydracides. L'anomalie observée en ce qui concerne les intensités est donc vraisemblablement liée à une anharmonicité électrique importante, l'anharmonicité mécanique seule ne pouvant expliquer l'intensité des bandes harmoniques. D'ailleurs, si nous comparons les relations expérimentales des termes $F_{0-2}^{1/2}(m)$ et et $F_{0-3}^{1/2}(m)$ obtenues dans le chapitre précédent, aux relations théoriques [49] et [50] exprimées en fonction des constantes moléculaires et du terme $\theta = \frac{M_0}{M_1 r_e}$, obtenues par R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN (49), nous trouvons des incohérences (on aboutit à une valeur $\theta = -0,54$ pour la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ et à une valeur $\theta = +0,44$ pour la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 3$). Ces incohérences sont simplement dues au fait que ces relations théoriques ont été obtenues à partir d'un développement du moment dipolaire limitée aux deux premiers termes, ce qui est insuffisant pour les transitions harmoniques, en particulier dans le cas de l'acide iodhydrique.

Nous nous trouvons donc dans un cas exceptionnel pour lequel les théories existantes sont insuffisamment développées. Nous allons néanmoins tenter d'obtenir les coefficients M_1, M_2 et M_3 du développement [32] du moment dipolaire ou du moins leurs ordres de grandeur, par une méthode approximative.

Nous savons que les éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ peuvent s'exprimer en fonction des coefficients du développement du moment dipolaire par les relations [40] ou [42] obtenues respectivement par R.C. HERMAN et K.E. SHULER (45) et H.S. HEAPS et G. HERZBERG (46). Rappelons que les coefficients qui interviennent dans ces relations s'expriment en fonction des constantes moléculaires.

Dans une première étape, nous n'utiliserons que les valeurs expérimentales de $|\mathfrak{M}_{0-1}|$ et $|\mathfrak{M}_{0-2}|$ et nous ne retiendrons dans le développement [40] de R.C. HERMAN et K.E. SHULER que les deux premiers termes. Nous aboutissons ainsi à un système de deux équations à deux inconnues.

$$|\mathfrak{M}_{0-1}| = M_1 \alpha^{-\frac{1}{2}} \mathfrak{M}_1^{0-1} + M_2 \alpha^{-1} \mathfrak{M}_2^{0-1}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-2}| = M_1 \alpha^{-\frac{1}{2}} \mathfrak{M}_1^{0-2} + M_2 \alpha^{-1} \mathfrak{M}_2^{0-2}$$

Les termes $\mathfrak{M}_1^{0-1}$, $\mathfrak{M}_2^{0-2}$, ainsi que α s'expriment en fonction des constantes moléculaires. Rappelons que nous connaissons uniquement la valeur absolue des éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$, nous ignorons donc également le signe des éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$. Nous sommes ainsi conduit à résoudre le système d'équations précédent pour toutes les combinaisons de signes des éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$. Les solutions figurent dans le tableau XVI.

Tableau XVI

$\lvert\mathfrak{M}_{0-1}\rvert$ 10^{-3} Debye	$\lvert\mathfrak{M}_{0-2}\rvert$ 10^{-3} Debye	M_1 Debye $\mathring{A}^{-1}$	M_2 Debye $\mathring{A}^{-2}$
+ 3,95	+ 1,80	+ 0,035	+ 0,20
-	-	-	- ....
+	-	+ 0,054	- 0,15
-	+	-	+ ....

Pour arbitrer entre les diverses valeurs obtenues, en général, on utilise le terme $\theta = \frac{M_0}{M_1 r_e}$ déterminé à partir de la bande fondamentale. Ce coefficient θ, obtenu théoriquement dans le cas de la transition fondamentale $v''=0 \longrightarrow v'=1$ est certainement significatif. Le moment dipolaire à l'équilibre Mo étant connu ainsi que la distance interatomique r_e, on déduit immédiatement la valeur de M_1, ce qui rend possible un choix parmi les solutions multiples M_1 et M_2. G. AMEER et W. BENESCH (41) en adoptant pour θ la valeur qu'ils obtiennent sur la bande fondamentale soit -5.1 et pour Mo la valeur 0,42 Debye, aboutissent à : $M_1 = -0,051$ Debye $\mathring{A}^{-1}$. Ce résultat conduit immédiatement à adopter la solution de la 4ème ligne du tableau XVI, c'est-à-dire :

$$|\mathfrak{M}_{0-1}| = -3.95 \ 10^{-3} \text{ Debye}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-2}| = +1.80 \ 10^{-3} \text{ Debye}$$

$$M_1 = -0,054 \text{ Debye } \mathring{A}^{-1}$$

$$M_2 = +0,15 \text{ Debye } \mathring{A}^{-2}$$

Nous aboutissons à des résultats voisins en utilisant la relation théorique [42] de H.S. HEAPS et G. HERZBERG (46). W. BENESCH (43) obtient en partant d'hypothèses équivalentes aux nôtres, mais en utilisant les travaux théoriques de R. HERMAN et R.J. RUBIN (48) et ses résultats expérimentaux une valeur M_2 voisine de celle que nous avons obtenue :

$$M_2 = + 0,16 \text{ Debye } Å^{-2}$$

Avant d'entreprendre l'étude du cas plus général comportant le terme M_3 dans le développement du moment dipolaire, considérons la figure 24.

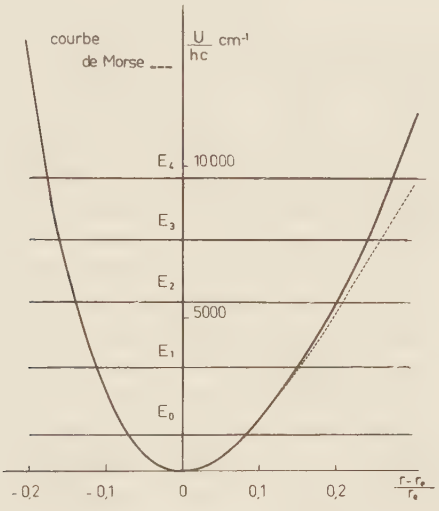

Fig. 24

Nous avons représenté les niveaux d'énergie E_0, E_1, E_2, E_3 et E_4, ainsi que la fonction potentielle de MORSE et la fonction potentielle harmonique perturbée (en retenant dans cette fonction le terme $(r - r_e)^4$). En nous contentant d'une simple interprétation valable en mécanique classique, nous constatons que l'ordre de grandeur de l'amplitude maximale de la vibration des atomes relative à la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 2$ est de 0,3 Å. Cette amplitude maximale conduit aux résultats :

$$M_1 (r - r_e) \simeq - 0,054 \times 0,3 \simeq - 0,016 \text{ Debye}$$

$$M_2 (r - r_e)^2 \simeq + 0,15 \times (0,3)^2 \simeq 0,013 \text{ Debye}$$

Ces résultats nous permettent de douter de la validité du développement en série [32] limité aux trois termes M_0, M_1 et M_2 dans le cas particulier de l'acide iodhydrique.

Utilisons maintenant toutes les valeurs de $|\mathfrak{M}_{0-1}|$, $|\mathfrak{M}_{0-2}|$ et $|\mathfrak{M}_{0-3}|$ dont nous disposons. Ainsi avec la relation [40] nous aboutissons aux trois équations à trois inconnues :

$$|\mathfrak{M}_{0-1}| = M_1\ \alpha^{-1/2}\mathfrak{M}_1^{0-1} + M_2\ \alpha^{-1}\ \mathfrak{M}_2^{0-1} + M_3\ \alpha^{-3/2}\mathfrak{M}_3^{0-1}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-2}| = M_1\ \alpha^{-1/2}\ \mathfrak{M}_1^{0-2} + M_2\ \alpha^{-1}\ \mathfrak{M}_2^{0-2} + M_3\ \alpha^{-3/2}\mathfrak{M}_3^{0-2}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-3}| = M_1\ \alpha^{-1/2}\ \mathfrak{M}_1^{0-3} + M_2\ \alpha^{-1}\ \mathfrak{M}_2^{0-3} + M_3\ \alpha^{-3/2}\mathfrak{M}_3^{0-3}$$

En procédant comme dans le cas précédent, nous aboutissons aux résultats contenus dans le tableau XVII. Compte tenu des hypothèses faites,

Tableau XVII

$\lvert\mathfrak{M}_{0-1}\rvert$ 10^{-3} Debye	$\lvert\mathfrak{M}_{0-2}\rvert$ 10^{-3} Debye	$\lvert\mathfrak{M}_{0-3}\rvert$ 10^{-3} Debye	M_1 Debye $Å^{-1}$	M_2 Debye $Å^{-2}$	M_3 Debye $Å^{-3}$
+ 3,95	+ 1,80	+ 1,20	- 0,004	+ 0,18	+ 0,94
-	-	-	+	-	- ....
+	+	-	+ 0,058	+ 0,21	- 0,54
-	-	+	-	-	+ ....
+	-	+	+ 0,032	- 0,16	+ ....
-	+	-	-	+	- ....
+	-	-	+ 0,094	- 0,13	- 0,96
-	+	+	-	+	+ ....

le résultat le plus raisonnable serait celui de la 4ème ligne, soit :

$$|\mathfrak{M}_{0-1}| = -3,95 \quad 10^{-3} \text{ Debye} \quad |\mathfrak{M}_{0-2}| = -1,80 \quad 10^{-3} \text{ Debye}$$

$$|\mathfrak{M}_{0-3}| = +1,12 \quad 10^{-3} \text{ Debye}$$

$$M_1 = -0,058 \text{ Debye } Å^{-1}$$

$$M_2 = -0,21 \text{ Debye } Å^{-2}$$

$$M_3 = +0,54 \text{ Debye } Å^{-3}$$

Mais ce résultat conduit à faire des conventions de signe pour les éléments matriciels $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ différentes de celles adoptées dans le cas simplifié précédent. En reprenant le schéma valable en mécanique classique envisagé précédemment, on aboutit pour la transition $v'' = 0 \longrightarrow v' = 3$ (amplitude maximale de l'ordre de 0,4 Å) aux résultats :

$$M_1 (r - r_e) \simeq -0,058 \times 0,4 \simeq -0,023 \text{ Debye}$$

$$M_2 (r - r_e)^2 \simeq -0,21 \times (0,4)^2 \simeq -0,034 \text{ Debye}$$

$$M_3 (r - r_e)^3 \simeq +0,54 \times (0,4)^3 \simeq +0,013 \text{ Debye}$$

On aboutirait à des résultats semblables pour n'importe quelle solution du tableau XVII.

Il résulte, de cette étude approximative, que les coefficients M_2 et M_3 du développement en série du moment dipolaire au voisinage de la position d'équilibre ($r = r_e$) sont très importants, comme nous l'avions prévu à priori. Il nous semble non fondé de limiter le développement même au terme M_3. Rappelons d'ailleurs que nous avons enregistré la bande d'absorption $\nu_{0\to4}$ en utilisant une longueur de cuve d'absorption et une pression remarquablement petites, ce qui présage un coefficient M_4 dans le développement du moment dipolaire non négligeable.

Bien entendu, nous ne pouvons retenir aucune des valeurs de M_1, M_2 ou M_3 obtenues précédemment. Ajoutons par ailleurs que le signe positif de M_2 (+ 0,15) obtenu en limitant le développement du moment dipolaire à trois termes n'est pas satisfaisant. En effet, il donne lieu à une forme analytique du moment dipolaire, passant par une valeur minimale, voisine du moment dipolaire à l'équilibre M_0 = 0,42 Debye (figure 25). Quant au développement limité à quatre termes, il passe par une valeur maximale voisine de 0,42 Debye pour $r - r_e \simeq -0,1$ Å ce qui est de beaucoup plus satisfaisant (ce développement limité passe d'ailleurs par un minimum pour $r - r_e \simeq 0,36$ Å soit $M(r) \simeq 0,40$ Debye).

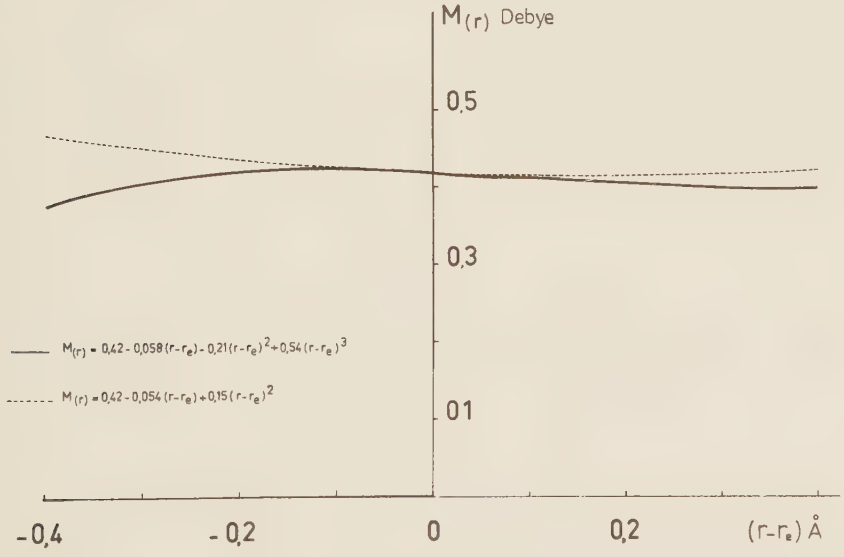

Fig. 25

7 - CONCLUSION

Nous avons mesuré les intensités des raies des bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to3}$ de l'acide iodhydrique gazeux. La précision relative des mesures est de 5 %. Ces mesures révèlent un rapport d'environ 2, des intensités des raies de la bande $\nu_{0\to2}$ à celles des raies de la bande $\nu_{0\to3}$, ce qui est exceptionnellement faible.

Nous avons obtenu les valeurs des éléments matriciels de transition $|\mathfrak{M}_{0-2}(m)|$ et $|\mathfrak{M}_{0-3}(m)|$ ainsi que les éléments $|\mathfrak{M}_{0-2}|$ et $|\mathfrak{M}_{0-3}|$. La tentative d'interprétation des résultats expérimentaux révèlent l'importance des termes d'ordre supérieur dans le développement en série du moment dipolaire qu'il est impossible de négliger, ce qui explique l'anomalie observée sur le rapport des intensités des raies d'absorption, d'une bande à l'autre.

Quant aux largeurs des raies, la précision relative de mesures, soit 20 % environ, sous interdit de formuler une loi empirique sur leurs variations en fonction de m. Notons toutefois que dans l'ensemble les ordres de grandeur de nos résultats s'accordent avec ceux obtenus par G. AMEER et W. BENESCH (41) sur la bande fondamentale.

CONCLUSION

Le spectromètre réalisé, ainsi que son dispositif d'étalonnage, fonctionnent régulièrement depuis trois ans. Outre les travaux mentionnés dans cette étude, il a aussi été possible d'obtenir des résultats relatifs à plusieurs autres molécules. Ces travaux portent essentiellement sur la détermination de nouvelles constantes de vibration-rotation et sur la détermination des coefficients du développement en série du moment dipolaire. Des mesures systématiques des largeurs de raies d'absorption ont également été entreprises.

En ce qui concerne nos travaux sur l'acide iodhydrique gazeux, nous avons mesuré les nombres d'onde des raies de vibration-rotation relatives aux trois bandes d'absorption ν_{0-2}, ν_{0-3} et $\nu_{0\to 4}$. Les nombres d'onde du centre de ces bandes ont été trouvés respectivement égaux à :

$$\nu_{0\to 2} = 4.379,226 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_{0\to 3} = 6.448,034 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{0\to 4} = 8.434,721 \text{ cm}^{-1}$$

Ces mesures nous ont permis de déterminer les nouvelles constantes de vibration rotation suivantes :

$$B_e = 6,5108 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e = 2308,091 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_e = 0,1686 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e x_e = 38,9810 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_e = -0,0009_9 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e y_e = -0,1980 \text{ cm}^{-1}$$

Les intensités de raies, mesurées dans les bandes $\nu_{0\to 2}$ et $\nu_{0\to 3}$ de l'acide iodhydrique gazeux, se sont révélées très voisines, contrairement à ce qui s'observe pour d'autres molécules (les éléments matriciels de transition vibrationnelle ont été trouvés respectivement égaux à : $|\mathfrak{M}_{0-2}| = 1,80\ 10^{-3}$ Debye et $|\mathfrak{M}_{0-3}| = 1,12\ 10^{-3}$ Debye). L'anharmonicité mécanique ne permet pas à elle seule d'expliquer cette anomalie. Des considérations théoriques approchées mettent en évidence une anharmonicité électrique très importante. Dans ce cas particulier les développements mathématiques des théories existantes sont actuellement insuffisants, ils ne permettent pas de déterminer rigoureusement les coefficients du développement en série du moment dipolaire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. CZERNY et A.F. TURNER - Z. Physik 61, 792 (1930).

(2) MME SERGENT-ROZEY - Thèse d'Ingénieur Docteur soutenue le 24 Avril 1959 (Faculté des Sciences de l'Université de Paris).

(3) ARTHUR B. SHAFER, LAWRENCE R. MEGILL et LEANN DROPPLEMAN - J. Opt. Sec. Am. 54, 879, 1964.

(4) S.G. RAUTIAN - Uspekhi Fiz Nauk 66, 475, 1958 (traduction en anglais Soviet Physics Uspekhi Vol. 66 (1) N° 2, 245, 1958).

(5) K.S. SESHADRI et R. NORMAN JONES - Spectrochimica Acta 19, 1013, 1963.

(6) P. CONNES - Thèse Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale 1961.

(7) G. AMAT - Thèse 1951.

(8) P. JACQUINOT et C. DUFOUR - J. Rech. CNRS 6, 91, 1948.

(9) A.H. NIELSEN - Mémoires Sec. R. Sc. Liège cinquième série IX, 59, 1964.

(10) DENNISSON - Phys. Rev. 31, 503, 1928.

(11) HENRY J. KOSTKOWSKI et ARNOLD M. BASS - J. Opt. Soc. Amer. 46, 1060, 1956.

(12) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN - Canad J. Phys. 34, 830, 1956.

(13) P. MONTIGNY - Spectrochimica Acta 20, 1373, 1964.

(14) B.P. RAMSAY, E.L. CLEVELAND, O.T. KOPPUIS - J. Opt. Soc. Amer. 31, 26, 1941.

(15) W.V. HOUSTON - Phys. Rev. 29, 478, 1927.

(16) C.M. SPARROW - Astrophys. J. 44, 76, 1916.

(17) P. GRIVET, A. BLAQUIERE - Le bruit de fond - Masson & Cie (1958).

(18) R. GUILLIEN - Electronique I, Presses Universitaires de France (1960).

(19) C. MEYER, C. HAEUSLER, NGUYEN-VAN-THANH et P. BARCHEWITZ - J. Phys. 25, 337, 1964.

(20) A.E. DOUGLAS et D. SHARMA - J. Chem. Phys. 21, 448, 1953.

(21) R. CHABBAL - J. Rech. CNRS 24, 138, 1953.

(22) C. CANDLER - Hilger & Watts Ltd 1951.

(23) C.F. BRUCE et P.E. CIDELOR - J. Opt. Soc. Amer. 50, 295, 1960.

(24) V. KAUFMAN - J. Opt. Soc. Amer. 52, 866, 1962.

(25) W.F. MEGGERS et K.G. KESSLER - J. opt. Soc. Amer. 40, 737, 1950.

(26) D.H. RANK, G. SHORINKO, D.P. EASTMAN et T.A. WIGGINS - J. Mol. Spectroscopy 4, 518, 1960.

(27) D.H. RANK, D.P. EASTAMN, B.S. RAO et T.A. WIGGINS - J. Opt. Soc. Amer. 51, 929, 1961.

(28) K. NARAHARI RAO, L.R. RYAN et H.H. NIELSEN - J. Opt. Soc. Amer. 49, 216, 1959.

(29) K. NARAHARI RAO, L.R. RYAN et H.H. NIELSEN - J. Opt. Soc. 49, 229, 1959.

(30) K. NARAHARI RAO, W.W. BRIM et J.M. HOFFMAN - J. Opt. Soc. Amer. 50, 228, 1960.

(31) A.H. NIELSEN, H.H. NIELSEN - Phys. Rev. 47, 585, 1935.

(32) D.R.J. BOYD, H.W. THOMPSON - Spectrochim. Acta 5, 308, 1952.

(33) S.M. NAUDE, H. VERLEGER - Proc. Phys. Soc. A 63, 470, 1050.

(34) G. HERZBERG - Molecular Spectra and molecular structure I Spectra of diatomic molecules D. Van Nostrand Company, Inc.

(35) L. PAULING et E.B. WILSON - Introduction to quantum mechanics Mc Graw-Hill book Compagy, Inc.

(36) J.L. DUNHAM - Phys. Rev. 41, 721, 1932.

(37) P. PASCAL - Traité de chimie minérale Tome XVI - Masson et Cie (1960).

(38) MATHESON GAS DATA BOOK - The Matheson Compagy, Inc.

(39) NEW VALUES FOR THE PHYSICAL CONSTANTS, RECOMMENDED BY NAS-NRC - J. Opt. Soc. Amer. 54, 281, 1964.

(40) V.A. KRAVTSOV - Usp. Fiz. Nauk 78, 65, 1962 (traduction en anglais Soviet Physics Uspekhi 5, 761, 1963)

(41) G. AMEER et W. BENESCH - J. Chem. Phys. 37, 2699, 1962.

(42) W. BENESCH - J. Chem. Phys. 39, 1048, 1963.

(43) W. BENESCH - J. Chem. Phys. 40, 422, 1964.

(44) F. LEGAY - Thèse Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale 1957.

(45) R.C. HERMAN et K.E. SHULER - J. Chem. Phys. 22, 481, 1954.

(46) H.S. HEAPS et G. HERZBERG - Zeits Physik 133, 48, 1952.

(47) R. HERMAN et R.F. WALLIS - J. Chem. Phys. 23, 637, 1955.

(48) R. HERMAN et R.J. RUBIN - Astrophys. 121, 533, 1955.

(49) R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN - J. Mol. Spect. 2, 369, 1958.

(50) N. LEGAY-SOMMAIRE et F. LEGAY - J. Mol. Spect. 8, 1, 1962.

(51) S.S. PENNER - Quantitative Molecular spectroscopy and gas emissivities Addison-Wesley publishing Company, Inc. 1959.

(52) C.H. TOWNES, A.L SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1955.

(53) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G. E. MOORE et S. SILVERMAN - Canad. J. Phys. 34, 850, 1956.

(54) R. LADENBURG et F. REICHE - Ann. der Phys. 42, 181, 1913.

(55) W.S. BENEDICT et R. HERMAN - J. Quant. Spectros. Transfer. 3, 265, 1963.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

A - SPECTROMETRE ET DISPOSITIF D'ETALONNAGE

I - SPECTROMETRE 5

1/ Description 5
2/ Aberrations 5
3/ Courbure de raie 6
4/ Fonction d'appareil 7
5/ Pouvoir de résolution 14
6/ Réalisation technique 16
7/ Détection - amplification 16
8/ Sources d'émission infrarouge 18
9/ Cuves d'absorption 18
10/ Conclusion 20

II - DISPOSITIF D'ETALONNAGE 21

1/ Principe 21
2/ Description 21
3/ Dispersion du milieu 23
4/ Contraste des franges 25
5/ Température et pression dans l'enceinte de l'étalon Perot-Fabry 29
6/ Vibrations mécaniques, dilatation 30
7/ Variation de la phase à la réflexion 31
8/ Entraînement du disperseur et du rouleau d'enregistrement ... 31
9/ Réglage du spectromètre 32
10/ Etalon de longueur d'onde 35
11/ Conclusion 36

Pages

B - ETUDE DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX

I - CONSTANTES DE VIBRATION-ROTATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX 39

1/ Introduction 39

2/ Rappels théoriques 39

3/ Calcul des constantes moléculaires 43

4/ Préparation de l'acide iodhydrique gazeux - Propriétés chimiques 43

5/ Résultats des mesures 44

6/ Constantes de rotation de l'acide iodhydrique gazeux 48

7/ Constantes de vibration 49

8/ Conclusion 50

II - INTENSITE ET LARGEUR DES RAIES DES BANDES ν_{0-2} ET ν_{0-3} DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX 52

1/ Introduction 52

2/ Rappel théorique 52

3/ Méthode de mesure 60

4/ Résultats des mesures 63

5/ Détermination de $|\mathfrak{M}_{v''-v'}(m)|$ et $|\mathfrak{M}_{v''-v'}|$ 67

6/ Tentative d'interprétation des résultats 69

7/ Conclusion 73

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LUMINESCENCE VIBRATIONNELLE. APPLICATION AUX LASERS"

Vu et approuvé :
Paris, le 18 Février 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 82
1965